

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российская академия наук

Уральское отделение

Институт физики металлов

ЦЕМЕНТИТ В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

Коллективная монография

Екатеринбург
Издательство УМЦ УПИ
2017

УДК 669.112: 620.18

ББК 34.32

Ц36

Под редакцией
В. М. Счастливцева, акад. РАН,
зав. лабораторией физического металловедения
Института физики металлов УрО РАН

Ц36 **Цементит в углеродистых сталях** : коллектив. монография /
под ред. В. М. Счастливцева. – Екатеринбург : Издательство
УМЦ УПИ, 2017. – 380 с.

ISBN 978-5-8295-0534-9

Цементит (карбид железа) является упрочняющей фазой в углеродистых и низколегированных сталях с перлитной структурой. Изучение его морфологии и структурных особенностей – важная и актуальная задача современного физического металловедения.

В монографии приведены экспериментальные результаты по изучению структуры цементита, как структурной составляющей перлита. Рассмотрены теоретические представления кристаллографии цементита и приведены данные первопринципных расчетов электронной структуры цементита. Большое внимание уделено морфологическим и кристаллографическим характеристикам цементита в сталях с перлитной структурой после различных режимов термообработки. Представлены новые и оригинальные данные нейтронографического, EELFS- и ЯГР-исследования цементита в углеродистых сталях. Детально проанализирована ориентационная связь между ГЦК решеткой аустенита и структурными составляющими перлита (α -фазой и Fe_3C), а также α -фазой мартенсита. Приводятся данные об эволюции структуры пластинчатого и зернистого перлита после холодной пластической деформации.

Книга предназначена для научных работников, работающих в области физики конденсированного состояния и материаловедения, а также может быть полезна студентам старших курсов и аспирантам, обучающихся по соответствующим специальностям.



*«Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по
проекту № 17-12-00096, не подлежит продаже»*

УДК 669.112: 620.18

ББК 34.32

ISBN 978-5-8295-0534-9

© Авторы, 2017

© Институт физики металлов УрО РАН, 2017

© ООО «Издательство УМЦ УПИ», 2017

Введение. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

В.М. Счастливцев

*ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
schastliv@imp.uran.ru*

Структура цементита
также неисчерпаема,
как и атом...

Цементит, он же карбид железа Fe_3C или тэта-карбид железа, является одной из основных структурных составляющих углеродистых и низколегированных сталей. Его количество в сталях зависит от содержания в них углерода. При температурах ниже 727°C в структуре этих сталей содержится только феррит и цементит. Растворимость углерода в феррите весьма невелика. Так при 727°C она составляет 0,0218 %, но уже при 650°C она падает до 0,010 %, а при 400°C составляет менее 0,001 %. Если пренебречь теми атомами углерода, которые могут находиться в дефектах кристаллической решетки феррита, то в сталях при комнатной температуре практически весь углерод будет сосредоточен в цементите.

Количество цементита в разных сталях может существенно различаться, так как оно зависит от содержания углерода. Так в малоуглеродистых сталях, таких как сталь 05кп (она содержит около 0,05 % C) или сталь 08 (она содержит около 0,08 % C) его количество составляет всего 1-3 %. Но в стали 70, содержащей около 0,7 % C, его количество достигает 10 %. В высокоуглеродистых сталях цементита ещё больше. Так в стали У13 (около 1,3 % C) содержится уже 20 % цементита, а в сплаве железа с 2,0 % C, который согласно равновесной диаграмме Fe-C ещё относится к сталям, в структуре наблюдается около 30 % цементита. В белых чугунах количество цементита ещё больше. Так в эвтектическом чугуне с содержанием углерода 4,3 %, количество цементита в структуре превышает 60 %.

Можно задаться вопросом, много ли цементита существует в природе и стоит ли заниматься изучением его структуры, поскольку цемен-

тит не является стабильным соединением и в равновесной системе Fe-C его нет? В ней углерод присутствует в виде графита. Из статистических данных известно, что в XXI веке в мире за год выплавляют от 1,3 до 1,5 миллиардов тонн железных сплавов. Только в России за год выплавляется более 50 миллионов тонн стали. Конечно, значительную часть составляют низкоуглеродистые, свариваемые стали, в которых содержание цементита невелико. Но для рельс, рельсовых креплений, арматуры и многих других изделий используются стали, содержащие заметное количество цементита. Можно грубо оценить, что только в России за год создается более одного миллиона тонн цементита. Так как стальные изделия могут служить десятки лет, а кроме них имеются изделия из белого чугуна, то количество цементита в России превышает десяток миллионов тонн. Так что изучение особенностей структуры цементита имеет смысл. При этом можно изучать различные его аспекты: морфологию выделяющихся или уже существующих кристаллов, химический состав карбида, точный тип кристаллической решетки цементита и дефекты в ней. Все эти аспекты важны и требуют обсуждения.

Несмотря на кажущуюся простоту его химического состава, и типа кристаллической структуры, цементит таит в себе много загадок, требующих повышенного внимания при его изучении. Вначале рассмотрим химический состав цементита в сталях. Отметим, что общеизвестная формула цементита, Fe_3C , практически редко когда в точности реализуется на практике. Она соответствует составу цементита только в модельных сплавах чистого железа и углерода, а в промышленных сталях может заметно отличаться от этого состава.

Таблица.

Наблюдаемая и расчетная интенсивность некоторых сильных неучтенных линий цементита, [1].

№ режима	(hkl)	Интенсивность наблюдаемая	Интенсивность расчетная
1	103	114,3	167,2
2	006	93,0	116,5
3	021	53,0	70,0
4	022	73,0	123,9
5	023	51,3	73,3
6	043	104,2	120,2

Хотя железо и является карбидообразующим элементом, но не самым активным среди переходных металлов, часто присутствующих в составе сталей либо как примесь, либо как легирующий элемент. Если расположить эти металлы в порядке убывания их склонности к образованию карбидов, то получится следующий ряд (в скобках указан их номер в таблице Менделеева): Ti – титан (22), V – ванадий (23), Cr – хром (24), Mn – марганец (25), Fe – железо (26), Co – кобальт (27), Ni – никель (28).

Если титан и ванадий всегда образуют карбиды типа TiC и VC , то хром и марганец могут образовывать карбиды нескольких типов, а никель практически не образует карбидов. Карбиды цементитного типа M_3C образуют только три элемента из этого списка: марганец, железо и кобальт, причем марганец является более сильным карбидообразующим элементом, чем железо. Именно поэтому в сплавах, в которых присутствуют железо и марганец, а это практически все марки сталей, в состав карбидов типа M_3C , наряду с железом, будет входить и марганец, то есть, строго говоря, их химический состав будет типа $(Fe,Mn)_3C$. Кобальт тоже может образовывать карбиды типа Co_3C , поэтому даже некоторое количество кобальта также может содержаться в составе цементита. Несмотря на то, что хром образует карбиды иного типа, в сталях хром, как карбидообразующий элемент, также может частично, до 20 %, входить в состав карбида M_3C . Именно поэтому в сталях, строго говоря, цементит по химическому составу почти всегда отличается от состава Fe_3C .

Этому явлению способствует то обстоятельство, что параметры решетки карбидов марганца, железа и кобальта весьма близки, так что замена атомов одного из этих элементов другим не приводит к значительному искажению решетки карбида M_3C . Так параметры решетки (в ангстремах) у карбидов марганца, железа и кобальта следующие:

$$\begin{array}{lll} Mn_3C & a = 4,530 & Fe_3C & a = 4,524 & Co_3C & a = 4,432 \\ & b = 5,080 & & b = 5,088 & & b = 5,103 \\ & c = 6,772 & & c = 6,744 & & c = 6,244 \end{array}$$

Возможно, именно поэтому в знаменитой статье E.J. Fasiska [1], в которой на рентгенограмме было получено более 1000 рефлексов и измерена интенсивность 780 рефлексов от монокристалла цементита, в качестве монокристалла цементита был образец $(Fe_{2,7}Mn_{0,3})C$. Затем, исключив еще 220 рефлексов, интенсивность которых была измерена только по высоте пиков, а не по их площади, были рассмотрены остав-

шиеся 550 рефлексов, у которых была измерена интегральная интенсивность. Рассчитанная по этим данным кристаллическая структура цементита хорошо согласовывалась с более ранними данными, о том, что цементит имеет орторомбическую решетку, относящуюся к пространственной группе $Pnma$.

Но и эта великолепная работа не была свободна от недостатков. К сожалению, в ней из рассмотрения были исключены также шесть сильных рефлексов, экспериментально наблюдаемые интенсивности которых более чем на 30 % отличались от расчетных (см. таблицу). Из данных таблицы видно, что среди неучтенных рефлексов оказался и интенсивный рефлекс от плоскости (103) цементита, что, конечно, не может не вызвать удивления. Еще большее удивление вызовет состав исключенных рефлексов, если мы рассмотрим какое положение занимают эти плоскости цементита относительно плоскостей феррита в сталях при эвтектоидном (перлитном) превращении. Так при выполнении ориентационных отношений Багаряцкого, очень часто реализующихся при этих превращениях, плоскость (006), то есть плоскость (001)_ц ориентирована параллельно плоскости (211)_ф. Отметим также, что следующие упомянутые плоскости цементита также располагаются весьма примечательно:

(103)_ц почти параллельна (110)_ф,

(022)_ц почти параллельна (011)_ф

(021)_ц почти параллельна (211)_ф

Весьма вероятно, что исключение этих плоскостей из рассмотрения структуры цементита, образующегося в сталях не является случайным. Отличие расчетной и наблюдаемой интенсивности отражений от этих плоскостей могло быть связано с наличием дефектов в этих плоскостях цементита, наиболее когерентно связанных с плотно упакованными плоскостями феррита. Но в работе [1] возможность наличия дефектов в кристаллической решетке цементита не рассматривалось. В настоящее время рассмотрение дефектов кристаллического строения цементита является актуальной задачей, поскольку её решение может объяснить некоторые наблюдаемые особенности поведения цементита. При этом важным может оказаться и то обстоятельство, имеют ли кристаллы цементита в данный момент форму тонких пластин или гранул.

Так при электронной дифракции часто наблюдаются рефлексы цементита типа $h00$, $0k0$ или $00l$ с нечетными значениями h , k , l . Иногда их

появление объясняли появлением двойной дифракции, но существует точка зрения, что это связано с изменением положения атомов углерода в решетке цементита. В настоящее время имеются методики, позволяющие определить ближайшее окружение атомов. К таким локальным методам относится, например, метод мессбауровской или ЯГР спектроскопии. В наших работах [2, 3] было установлено, что спектр цементита в углеродистых сталях существенно изменяется после длительной выдержке при температурах, лежащих ниже точки A_1 сталей, то есть в двухфазном феррит-цементитном состоянии. Эти данные свидетельствуют о том, что при таких выдержках в цементите сталей происходят какие-то изменения структуры, не различимые при традиционных методах изучения структуры, возможно связанные с появлением или развитием дефектов кристаллической решетки цементита, а возможно и с изменением положения атомов углерода в решетке цементита. Требуют более тонкие методы изучения структуры, чтобы определить эти изменения. Некоторые сведения о таких изменениях уже были получены в работе [4], но подобные исследования хотелось бы продолжить. Можно надеяться, что применение более тонких методов исследования атомно-кристаллической структуры цементита позволит найти и определить те её изменения, которые ответственны за изменения спектра цементита при длительных выдержках. Естественно, теоретическое рассмотрение появления возможных дефектов в кристаллической решетке цементита, их стабильность и прочие нюансы структуры должны помочь в решении этой задачи.

ЧАСТЬ I
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О
СТРУКТУРЕ ЦЕМЕНТИТА

Глава 1. AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТИТА, ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ВАКАНСИЙ

Н.И.Медведева

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
medvedeva@ihim.uran.ru*

В настоящее время, теоретическое моделирование рассматривается как эффективный способ дизайна новых сплавов с улучшенными характеристиками. Использование современных подходов компьютерного материаловедения, основанных на высокоточных численных методах квантовой теории конденсированного состояния вещества, позволяет объяснить микроскопический механизм наблюдаемых экспериментально свойств, а также предсказать влияние различных дефектов (примеси, вакансии, дефекты упаковки) на упругие, электронные и магнитные свойства. Поскольку современные углеродистые стали являются многокомпонентными, то использование компьютерного моделирования является плодотворным для решения проблем фазовой стабильности, предпочтительного распределения примесей между фазами и выяснения фундаментальных механизмов деформации. Кроме того, разработка новых сплавов невозможна без глубокого понимания природы свойств на электронном уровне, поэтому развитие и применение неэмпирических методов теории твердого тела, позволяющих в единой схеме анализировать структурные, электронные, термодинамические и механические свойства является актуальным. В этой главе будет рассмотрено применение методов теории функционала электронной плотности к исследованию структурных и электронных свойств цементита, а также к прогнозированию локализации примесей и их влияния на стабильность.

1.1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, СТАБИЛЬНОСТЬ, МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТИТА

Электронная структура и свойства цементита исследовались неэмпирическими методами линеаризованных muffin-tin орбиталей в приближении перекрывающихся сфер LMTO-ASA [1,2] и его полно-

потенциальной версии FLMTO [3,4], полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн FLAPW [5,6], а также псевдопотенциальными методами с использованием пакетов CASTEP [7] и VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [например, 8-15]. Проведенные расчеты позволили получить равновесные структурные параметры цемента, энтальпию образования, магнитные моменты на атомах железа, а также предсказать параметр электрон-фононной связи и электронную теплоемкость, рентгеновские эмиссионные спектры, исследовать точечные дефекты и диффузию, свойства поверхности и упругие свойства.

Структурные свойства. Цементит имеет орторомбическую решетку (пространственная группа $Pnma$, [16]) и содержит 16 атомов в элементарной ячейке (Рис.1.1). В структуре присутствует два типа позиций атомов железа. Четыре атома Fe1 находятся в особой (special) позиции Fe^s (4c) с координатами $(x_2; 1/4; z_2)$, $(-z_2; 3/4; -z_2)$, $(1/2-x_2; 3/4; 1/2+z_2)$, $(1/2+x_1; 1/4; 1/2-z_2)$, а восемь атомов Fe2 - в общей (general) позиции Fe^g (8d) с координатами $(x_3; y_3; z_3)$, $(-x_3; -y_3; -z_3)$, $(1/2+x_3; 1/2-y_3; 1/2-z_3)$, $(1/2-x_3; 1/2+y_3; 1/2+z_3)$, $(-x_3; 1/2+y_3; -z_3)$, $(x_3; 1/2-y_3; z_3)$, $(1/2-x_3; -y_3; 1/2+z_3)$, $(1/2+x_3; y_3; 1/2-z_3)$. Четыре атома углерода находятся в призматических порах с координатами: $(x_1; 1/4; z_1)$, $(-x_1; 3/4; -z_1)$, $(1/2-x_1; 3/4; 1/2+z_1)$, $(1/2+x_1; 1/4; 1/2-z_1)$. При таком расположении атомов углерода, структура цемента может быть представлена в виде совокупности трехгранных призм, образующих слои, параллельные плоскости (001), что приводит к значительной анизотропии свойств Fe_3C . Атомы железа плотно упакованы, среднее расстояние Fe-Fe в цементах (2.61 \AA) и γ -Fe (2.58 \AA) близки, а атомы углерода окружены шестью атомами железа на расстояниях $1.99 - 2.04 \text{ \AA}$.

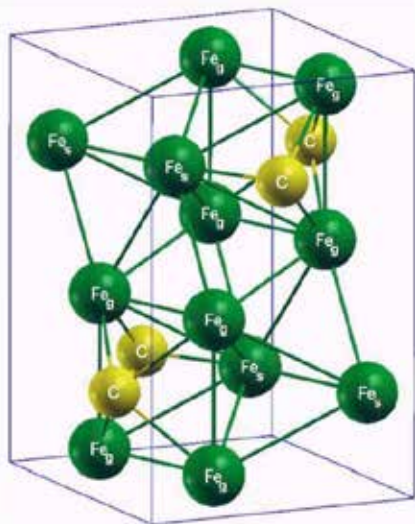


Рис.1.1. Элементарная ячейка цемента.

Хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров решетки и координат атомов в Fe_3C показано в Табл.1.1. Теоретические расчеты предсказывают чуть меньшие значения параметров решетки a , b и c (меньший объем), что обусловлено как приближениями для обменно-корреляционного функционала, так и температурными эффектами (экспериментальные и теоретические значения приведены для 298 К и 0 К, соответственно).

Таблица 1.1.

Параметры решетки (Å) и координаты атомов в Fe_3C :
теория и эксперимент

	FLAPW, [5]	VASP, USPP, [9]	VASP, PAW, [10]	VASP, PAW, [15]	Exp [17]	Exp [18]
a	5.0670	5.06	5.058	5.032	5.089	5.082
b	6.7140	6.74	6.703	6.708	6.743	6.733
c	4.5130	4.51	4.506	4.477	4.523	4.521
x_1	0.890	0.877	0.8756	0.876	0.890	0.8942
z_1	0.450	0.440	0.4402	0.438	0.450	0.4503
x_2	0.036	0.038	0.0362	0.035	0.036	0.0336
z_2	0.852	0.837	0.8360	0.837	0.850	0.8409
x_3	0.186	0.176	0.1766	0.176	0.186	0.1841
y_3	0.063	0.068	0.0678	0.068	0.063	0.0571
z_3	0.328	0.332	0.3326	0.332	0.328	0.3329

Как показано для многих бинарных карбидов $3d$ -переходных металлов, неэмпирические методы корректно предсказывают энтальпию образования и позволяют предсказать последовательность выделения карбидных фаз (например, [15,16,19-22]). Энтальпия образования Fe_3C обычно рассчитывается относительно ОЦК Fe и графита как разность полных энергий $\Delta H_f^0 = E_{\text{tot}}(\text{Fe}_3\text{C}) - [3E_{\text{tot}}(\text{Fe}) + E(\text{C})]$, где $E(\text{Fe})$ и $E(\text{C})$ - энергии ОЦК Fe и графита, приведенные на один атом. В ряде работ [15,21] для $E(\text{C})$ использовалось значение полной энергии алмаза, скорректированное на энергию - 17 мэВ/С, поскольку в рамках DFT с использованием стандартных обменно-корреляционных потенциалов не удастся правильно описать Ван-дер-Ваальсовские силы и воспроизвести точно межплоскостные расстояния и энергию связи графита. Расчеты, проведенные при $T = 0$ К, $P = 0$ Па и без учета энергии нулевых колебаний

(zero-point vibration energy, ZPVE) предсказывают малые положительные значения ΔH_f^0 , подтверждая метастабильность цементита. В различных вычислительных схемах получены приблизительно одинаковые энтальпии образования: 18.3 мэВ/атом [6], 16 мэВ/атом [15], 20.6 мэВ/атом [21], и только в [9] предсказано отрицательное значение -22 мэВ/атом. Использование для $E(C)$ значения энергии графита, полученной в DFT расчетах (без поправки), приводит к более высоким значениям $\Delta H_f^0 \sim 50$ мэВ/атом [10]. На основе расчетов энергии когезии [3] оценены вклады отдельных межатомных связей в Fe_3C : наиболее сильными являются связи Fe-Fe (они определяют $\sim 62\%$ энергии когезии), связи Fe-C в полтора раза слабее, а связь C-C крайне мала (вклад менее 1%).

Моделирование температурной зависимости энтальпии образования имеет особую важность для установления механизма образования и стабильности цементита. Теоретическая теплоемкость при постоянном давлении рассчитана в [23] как сумма вкладов за счет колебаний решетки, электронных и магнитных возбуждений $C(V, T) = C^{\text{vib}}(V, T) + C^{\text{el}}(V, T) + C^{\text{mag}}(V, T)$. Первые два вклада рассчитаны с использованием пакета VASP, а магнитная теплоемкость – квантовым спиновым методом Монте-Карло, где эффективный параметр обменного взаимодействия между ближайшими соседями определен на основе экспериментальной температуры Кюри.

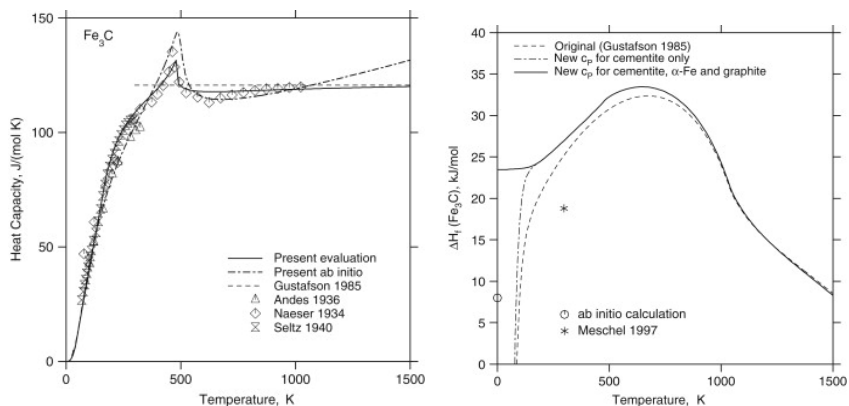


Рис.1.2 Температурные зависимости (а) теплоемкости при постоянном давлении и (б) энтальпии образования ΔH_f в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными [23].

Как показано на рис.1.2, проведенные по такой схеме расчеты хорошо воспроизводят экспериментальное поведение теплоемкости - резкое возрастание при повышении температуры до 500 К и медленное изменение при более высоких температурах. Эти термодинамические расчеты [23] предсказывают ΔH_f равные +23.5 кДж/моль при 0 К и +27.0 кДж/моль при 298.15 К, а в рамках DFT ($T=0$ К и без учета энергии нулевых колебаний) получены значения +18 кДж/моль и +8 кДж/моль относительно графита и скорректированного значения энергии алмаза, соответственно. Рассчитанная кривая энтальпии образования (рис.1.2) показывает, что стабильность цементита должна повышаться при температуре выше 1000 К, но даже при высоких температурах $\Delta H_f > 0$. Аналогичные вычисления с использованием *ab initio* метода (VASP) и спинового квантового метода Монте-Карло [24], однако, предсказывают $\Delta H_f < 0$ при температуре выше 700°C, (рис.1.3).

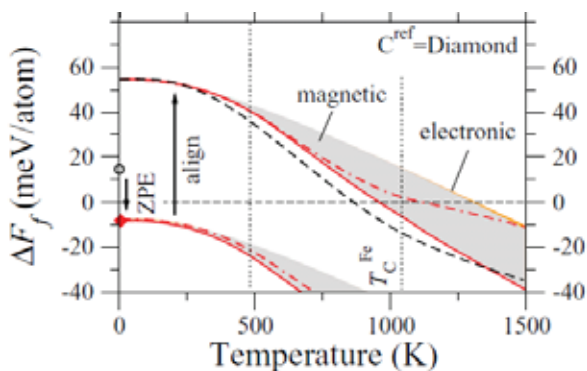


Рис.1.3. Энтальпия образования Fe_3C относительно ОЦК Fe и C (структура алмаза) [24].

Ab initio расчеты показали [например, 15,19,21,22,25], что все карбиды железа являются нестабильными при $T = 0$ К и $P = 0$ Па относительно простых составляющих фаз (ОЦК Fe и графит). Карбиды железа Fe_3C , Fe_{23}C_6 , $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $\text{o-Fe}_7\text{C}_3$ и $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ имеют примерно одинаковую положительную энтальпию образования ~ 0.20 мэВ/атом [25], однако наиболее часто наблюдается цементит. Исследование температурной зависимости энтальпии образования цементита относительно $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ (наиболее стабильный карбид при $T = 0$ К) позволило объяснить [25], почему цементит является преобладающим карбидом в углеродистых

сталиях. Для того чтобы установить температурно-зависимую стабильность Fe_3C относительно $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ и ОЦК Fe, для всех трех фаз были рассчитаны энергии Гиббса G_{total} с учетом вкладов колебаний решетки (G_{vibr}) и магнитного упорядочения (G_{mag}).

Для каждой фазы предсказано изменение удельной теплоемкости и магнитного вклада, рассчитанных из фононных спектров и в предположении магнитного поведения Кюри-Вейса, соответственно. Изменение ΔG_{total} для Fe_3C относительно $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ и ОЦК Fe (Рис. 1.4) полностью определяется поведением ΔG_{mag} и ΔG_{vibr} , которые резко понижаются при температуре выше 400 К.

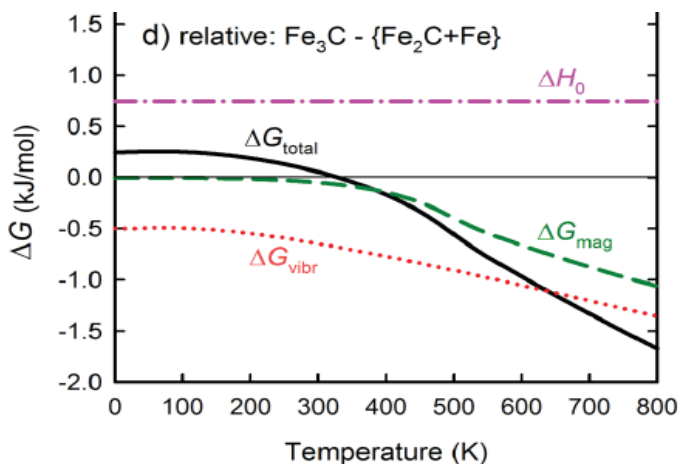


Рис.1.4. Разница свободных энергий ΔG_{total} Fe_3C относительно $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ и ОЦК Fe (сплошная черная линия). Магнитный вклад ΔG_{mag} показан пунктирной линией, а вклад колебаний решетки ΔG_{vibr} — штрихпунктирной линией [25].

Эти расчеты показали, что карбид $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ должен быть стабильнее при низких температурах, а цементит при температурах выше 330 К. Это позволило предположить [25] два сценария образования цементита: (1) первоначально образуется $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$, а при повышении температуры стабильность цементита возрастает сильнее и происходит переход $\eta\text{-Fe}_2\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$; (2) при высокой температуре и медленном охлаждении происходит образование цементита без промежуточного карбида $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$.

Ab initio моделирование структурных преобразований между аустенитом, ферритом и цементитом проведено в работе [26]. На основе

ориентационных зависимостей предложена метастабильная промежуточная структура (МПС), являющаяся связующим звеном между этими фазами. На основе NEB (nudged elastic band) расчетов предсказаны энергетически предпочтительные пути структурных преобразований между МПС слоями, аустенитом, ферритом и цементитом, вызванных локальной концентрацией углерода, температурой, (структурной неоднородностью-напряжением) и магнитным упорядочением. Показано, что формирование МПС слоев за счет атомной реконструкции в межфазной области и смещений межузельного углерода, способствует трансформации аустенита к ферриту и цементиту.

Упругие свойства цементита исследовались в работах [12-14,27-29]. Орторомбической структуре монокристалла Fe_3C соответствует девять констант (табл. 1.2). Согласно [12, 13, 27] для рассчитанных упругих констант выполняются следующие условия: все константы положительны (только в [14, 28] предсказаны отрицательные значения C_{44}) $C_{ii} > 0$ ($i=1$ to 6), $C_{11} + C_{22} > 2C_{12}$, $C_{22} + C_{33} > 2C_{23}$, $C_{11} + C_{33} > 2C_{13}$, $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{23} + 2C_{13} > 0$, показывающие, что Fe_3C механически устойчив. В немагнитном состоянии все константы имеют большую величину, чем в ферромагнитном. Теоретические расчеты предсказывают в соответствии с экспериментом сильную анизотропию упругих свойств Fe_3C . Малое значение C_{44} , которое соответствует сопротивлению решетки сдвигу (010)[001] составляет примерно 1/10 от величин C_{55} и C_{66} , что указывает на сильную анизотропию упругой деформации в цементите. В таблице 1.3 представлены монокристаллические коэффициенты анизотропии деформации сдвига $A1$, $A2$ и $A3$ (коэффициенты Зинера, равные 1 для изотропного монокристалла), рассчитанные для плоскостей (100), (010) и (001) как $A1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$, $A2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})$ и $A3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$.

Таблица 1.2.

Упругие константы C_{ij} (ГПа) рассчитанные для ферромагнитного FM и немагнитного NM состояний Fe_3C .

Ссылка	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{23}	C_{13}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
[12] FM	388	345	322	156	162	164	15	134	134
[13] FM	385	341	316	157	167	162	13	131	131
[14] FM	393	340	319	144	149	141	-6	145	114
[27] FM	375	339	298	161	172	144	13	132	30
[29] FM	393	357	323	149	156	144	42	143	153
[28] NM	480	443	480	237	188	236	-6	149	153
[29] NM	514	480	520	242	199	243	1.4	163	169

Низкое значение A_1 обусловлено малым значением C_{44} и указывает на сильную анизотропию сдвига в плоскости (100). Сильная анизотропия деформации сдвига, предсказываемая величинами A_1 , A_2 и A_3 , позволяет предположить неоднородный характер пластической деформации. В этой таблице приведены также коэффициенты, характеризующие поликристаллическую анизотропию сжимаемости A_B и сдвига A_G , которые рассчитывались как $A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R)$ и $A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R)$, где B_V , B_R , G_V , G_R – объемный и сдвиговый модули, рассчитанные в приближении Реусса-Войта, а также давление Коши, которое в случае орторомбической решетки характеризуется упругими константами $C_{12} - C_{66}$, $C_{13} - C_{55}$ и $C_{23} - C_{44}$. Как показывает сравнение величин A_B и A_G , поликристаллическая анизотропия сдвига, намного сильнее, чем анизотропия сжимаемости.

Таблица 1.3.

Анизотропия упругих деформаций в цементите. Коэффициенты Зинера A_1 , A_2 и A_3 (ГПа), анизотропия сжимаемости A_B и сдвига A_G , давление Коши (ГПа) и модуль Юнга (E_{hkl} , ГПа) вдоль направления hkl [27].

Коэффициенты Зинера					Давление Коши		
A_1	A_2	A_3	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$	$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{55}$	$C_{23}-C_{44}$
0.2044	1.8017	1.3301	0.41	34.88	30.7	11.88	158.56
Модуль Юнга	E_{100}	E_{010}	E_{001}	E_{110}	E_{011}	E_{101}	E_{111}
	280.3	220.1	197.7	304.9	49.4	298.8	85.2

Значения модуля Юнга E_{hkl} для различных кристаллографических направлений (Табл. 1.3) также существенно отличаются, что подтверждается экспериментальными данными [30]. Коэффициенты Пуассона вдоль различных направлений ν_{12} , ν_{21} , ν_{13} , ν_{31} , ν_{23} и ν_{32} равны 0.3251, 0.2553, 0.2959, 0.2087, 0.4536 и 0.4074, соответственно, т.е. также демонстрируют сильную анизотропию.

Для поликристаллов с использованием различных приближений (Реусса, Войта или Реусса-Войта-Хилла) рассчитаны при $T=0$ и $P=0$ модуль упругости B (ГПа): 235[5], 229 [8], 224 [12], 217.5 [27]; модуль сдвига G : 72 [12], 67.34 [27]; модуль Юнга $Y=9BG/(3B+G)$: 194 [12], 183.12 [27]; коэффициент Пуассона $\nu = (3B/2 - G)/(3B + G)$: 0.36 [12], 0.3597 [27]; температура Дебая: 477 [12], 331.9 [27]. Предсказываемые величины модулей соответствуют экспериментальным данным.

Для выяснения характера разрушения (пластический или хрупкий) необходимо сопоставить характеристики разрушения, ответственные за зарождение и распространение трещины и пластической деформации, осуществляемой скольжением дислокаций. Простой критерий хрупко-пластичного поведения предложен в работе [31], где сопротивление пластической деформации предполагается пропорциональным модулю сдвига G , а напряжение разрыва считается пропорциональным модулю упругости B , который, как показано эмпирически, коррелирует с энергией поверхности. Отношение модулей B/G показывает насколько хрупкий разрыв связей происходит легче по сравнению с разрушением, сопровождающимся пластической деформацией. Эмпирически установлено [31], что $B/G > 1.75$ соответствует пластичному поведению. Рассчитанное значение для цементита $B/G > 3$ [12,27] показывает, что этот карбид не является хрупким. Такой же вывод следует из рассмотрения давления Коши C_p (Табл. 1.3), положительные или отрицательные значения которого указывают на металлический (пластичное поведение) или ковалентный (хрупкое поведение) тип связи, соответственно. В данном случае $C_{12} - C_{66}$, $C_{13} - C_{55}$ и $C_{23} - C_{44}$ положительны, что свидетельствует о преобладании металлической компоненты в химической связи в соответствии с выводами работы [3] об основном вкладе Fe-Fe связей в когезию Fe_3C .

Проведено моделирование уравнения состояния Fe_3C (VASP-USPP, [8]), рассчитан объемный коэффициент теплового расширения, а также предсказаны плотность и адиабатическая сжимаемость в широком интервале давления и температуры. Установлена зависимость магнитных свойств от давления и температуры: при $T = 0$ К переход из ферромагнитного состояния в немагнитное происходит при 60 ГПа, а при атмосферном давлении при 483 К. Теоретические значения плотности и сжимаемости для давлений и температур, предполагаемых для ядра Земли, отличаются от сейсмологических данных, что позволило утверждать о маловероятности присутствия большой концентрации цементита внутри ядра. Упругие свойства цементита при высоких давлениях до 410 ГПа исследовались также в [28], где переход в немагнитное состояние предсказан при аналогичном давлении ~ 62 ГПа. Показано, что анизотропия ядра Земли может быть объяснена преимущественной [110] ориентацией Fe_3C вдоль оси полюса.

Электронные и магнитные свойства. Рассчитанные в [32] полные плотности состояний Fe_3C в сравнении с ОЦК Fe приведены на

рис.1.5. Дно валентной полосы Fe_3C составлено $\text{C}2p$ -состояниями; гибридизация $\text{Fe}3d$ - $\text{C}2p$ -состояний мала, о чем свидетельствует малая плотность $\text{Fe}d$ -состояний в интервале от -8 до -5 эВ и малый вклад $\text{C}2p$ -состояний в области от -5 эВ до уровня Ферми (E_F). Для Fe_3C и ОЦК Fe уровень E_F расположен между почти полностью занятыми $\text{Fe}3d$ состояниями со спином вверх и частично свободной полосой $\text{Fe}3d$ состояний со спином вниз. Уровень Ферми ($E_F = 0$) расположен между почти полностью занятыми $3d$ состояниями со спином вверх ($3d^{\uparrow}$) и частично свободными $3d$ состояниями со спином вниз ($3d^{\downarrow}$).

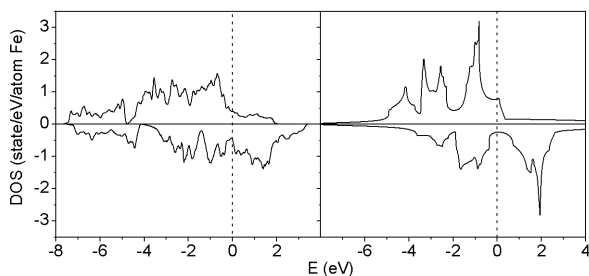


Рис.1.5. Полные плотности состояний Fe_3C (слева) и ОЦК Fe (справа) [32].

Рассчитанные магнитные моменты на атомах железа в Fe_3C меньше чем в ОЦК Fe ($2.2 \mu_B$) и соответствуют экспериментальным усредненным значениям (Табл.1.4). Индуцированные магнитные моменты на атомах углерода $\sim -0.1 \mu_B$.

Таблица 1.4.

Рассчитанные и экспериментальные значения магнитных моментов (μ_B) на атомах железа и углерода в Fe_3C

	Теория						Эксперимент
	LMTO-ASA [1]	FLMTO [3]	FLAPW [6]	VASP [8]	VASP [9]	VASP [32]	
Fe1	1.98	1.98	2.06	1.88*	1.99	1.98	1.78* [33,34]
Fe2	1.74	1.75	1.96	1.88*	1.95	1.93	1.78* [33,34]
C	-0.06	-0.05	-0.09	-	-0.16	-0.12	-

* усредненные значения по всем атомам Fe

Особый интерес вызывает изучение инварных аномалий. Хорошо известно, что для ГЦК Fe реализуются низкоспиновое (LS) и высокоспиновое (HS) ферромагнитные состояния с близкими значениями объема и энергии, что приводит к магнетообъемной нестабильности и обуславливает высокий ангармонизм и анти-инварный эффект (например, [35, 36]). Твердый раствор ГЦК Fe+C также демонстрирует анти-инварное поведение [37]. В работе [3] показано, что при изменении объема $0.90 < V/V_0 < 1.05$ магнитные моменты на атомах железа в Fe_3C меняются почти линейно в пределах от 1.5 до $2 \mu_B$. Экспериментальные исследования магнитного кругового дихроизма в рентгеновских спектрах [38] указывают на HS-LS переход при давлении 10 ГПа и малом изменении объема (5%). Расчеты в приближении перекрывающихся сфер методом KKR (Korringa–Kohn–Rostoker) показали, что при $V/V_0=0.90$ магнитные моменты на неэквивалентных атомах железа падают до $0.3 \mu_B$ [39], но при этом объеме основное состояние является немагнитным, т.е. переход происходит из высокоспинового состояния в немагнитное.

Поверхность и наночастицы. Электронная структура цементита и его поверхностей (0 0 1), (1 1 0), (0 1 1), (1 0 0), (1 0 1), (0 1 0) и (1 1 1) исследована в работе [9]. Энергии поверхности (E_{surf}) рассчитывались как разница полных энергий суперячейки (E_{slab}), моделирующей поверхность и объемного Fe_3C (E_{bulk}): $E_{\text{surf}} = E_{\text{slab}} - N E_{\text{bulk}}/2A$, где N - число формульных единиц в суперячейке, A - площадь соответствующей грани. Энергия поверхности меняется от 2.05 до 2.47 Дж/м^2 (Табл.1.5) и предпочтительной для разрушения плоскостью должна быть поверхность (001), которой соответствует максимальная релаксация E , а наиболее стабильной - поверхность (100). Более стабильная поверхность характеризуется более гладкими поверхностями с большей релаксацией атомов углерода внутрь кристалла (Табл.1.5). Предполагается [9], что относительно бóльшая стабильность поверхностей Fe_3C способствует его формированию на поверхности ОЦК Fe.

Таблица 1.5.

Свойства поверхности Fe_3C [9].

Поверхность	(1 0 0)	(0 1 1)	(0 1 0)	(1 0 1)	(1 1 1)	(1 1 0)	(0 0 1)
E_{surf} (Дж/м ²)	2.47	2.37	2.26	2.25	2.22	2.19	2.05
Релаксация E (%)	9.2	8.1	5.8	6.3	9.4	7.6	14.6
R	0.25	0.22	0.25	0.26	0.25	0.19	0.10

Ab initio методы использовались также для исследования геометрии, стабильности, электронной структуры и магнитных свойств наноразмерных фрагментов кристаллического цементита [40], цементитоподобных меткаров [40] и кластеров цементита в одностенных углеродных нанотрубках [41]. Влияние легирования на морфологию цементитоподобного нанопровода исследовано в работе [42]. Установлена важная роль примесей Si, Mn, V, P и S в росте и морфологии цементита нанопроводов. Все рассматриваемые примеси понижают энергию образования цементитного нанопровода. Марганец и кремний способствуют росту нанопровода вдоль оси *b*, а фосфор и сера приводят к значительному уменьшению энергии образования и росту вдоль оси *c*. Эти результаты объясняют образование цементитных нанопроводов, ориентированных вдоль оси *c* в образцах дамасской стали, содержащих фосфор и серу.

1.2. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ Fe_3C

До последнего времени предполагалось, что цементит является стехиометрическим и его структура представляет совокупность трехгранных призм, образующих слои параллельные плоскости (001), где атомы углерода могут занимать только призматические позиции. Результаты ЯГР, электронографии и дифракции нейтронов [39] указывают, что в зависимости от способа получения и формы карбидных частиц возможно перераспределение атомов углерода и заполнение октаэдрических пор в решетке Fe_3C при неизменном положении атомов Fe, образующих жесткий каркас. На основе первопринципных расчетов [26] разработана структурная модель фазовых превращений, в которой цементит образуется из метастабильной промежуточной структуры путем миграции углерода из октаэдрических позиций в тригональные. При этом предполагается наличие промежуточных слоев цементита с октаэдрической координацией углерода. Кроме того, установлено, что в пластинчатом цементите при деформации наблюдается падение концентрации углерода до ~ 16 ат % и при этом орторомбическая структура сохраняется. Экспериментальные работы [43-47] показали, что цементит может существовать в нестехиометрических составах. Обнаруженное уменьшение объема цементита с уменьшением содержания углерода указывает на наличие углеродных вакансий [47].

Моделирование точечных дефектов и эффектов разупорядочения по углеродной подрешетке Fe_3C проведено в работах [3, 11, 48]. Как показано в табл. 1.6, заполнение атомами железа октаэдрических междоузлий и образование антисайт-дефектов (атом железа в позиции углерода Fe_C и углерод в позициях железа C_{Fe1} и C_{Fe2}) являются наименее вероятными [11]. Энергия образования вакансий E_d в позициях Fe_1 и Fe_2 примерно одинакова ~ 1.5 эВ, но в два раза меньшее значение получено для углеродных вакансий (0.67 эВ, [11]) и сверхстехиометрического углерода в октаэдрической позиции (0.74 эВ [11], 0.78 эВ [48]). Для концентрации углерода $x \leq 1$ в Fe_3C_x основными тепловыми дефектами являются пары Френкеля, а для $x > 1$ при повышении температуры доминируют последовательно дефекты Шоттки и Френкеля. Рассчитанный в [11] барьер диффузии углерода в цементите (2.3 эВ) намного выше, чем в ОЦК Fe (0.87 эВ) и соответствует экспериментальным значениям 1.6–1.9 эВ [11, 48]. Изменения параметров решетки нестехиометрического цементита Fe_3C_x , ($x=0.25, 0.03125$), предсказываемые в [47], соответствуют экспериментально наблюдаемым изменениям с ростом температуры.

Таблица 1.6.

Энергия образования E_d точечных дефектов в Fe_3C , рассчитанная относительно ОЦК Fe и алмаза для 128 атомной ячейки [11].

	Vac(Fe1)	Vac(Fe2)	Vac(C)	C_{Fe1}	C_{Fe2}	Fe_C	C_{oct}	Fe_{oct}
E_d , эВ	1.68	1.45	0.67	3.75	2.81	2.67	0.74	5.31

Электронная структура и стабильность цементита Fe_3C с призматическим ($\text{Fe}_3\text{C}(\text{I})$) и октаэдрическим ($\text{Fe}_3\text{C}(\text{II})$) расположением атомов углерода, а также с его различной концентрацией исследована в работе [3].

Таблица 1.7.

Энергия когезии E_{coh} (эВ/атом), плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (сост/эВ) и магнитные моменты на атомах Fe, ММ (μ_B) для призматических $\text{Fe}_3\text{C}(\text{I})$ и октаэдрических $\text{Fe}_3\text{C}(\text{II})$ позиций углерода [3].

	E_{coh}	$N(E_F)$	ММ(Fe1/ Fe2)
$\text{Fe}_3\text{C}(\text{I})$	7.33 8.37[1]	13.9 13.8[1]	1.98/1.75 1.98/1.74[1]
$\text{Fe}_3\text{C}(\text{II})$	7.16	14.8	1.75/1.66
$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}$	6.65	11.2	1.94
$\text{Fe}_3\text{C}_{0.5}$	5.94	17.9	2.03
$\text{Fe}_3\text{C}_{0.25}(\text{I})$	4.55	20.2	2.60

В Табл. 1.7 приводятся значения энергии когезии, плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и величины магнитных моментов атомов Fe1 и Fe2 для комплектного Fe_3C с различным типом позиций атомов углерода, а также для дефектных составов $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}$, $\text{Fe}_3\text{C}_{0.5}$ и $\text{Fe}_3\Box$. Призматические позиции для углерода являются энергетически более выгодными, однако разница в энергиях когезии E_{coh} мала (Табл.1.7), что указывает на возможность различного типа координации атомов углерода в цементите. Октаэдрическая координация углерода может стать энергетически более выгодной, например, в напряженном состоянии при деформации цементита или двухфазных сплавов (феррит + цементит). Эти результаты подтверждают возможность образования промежуточных слоев цементита с октаэдрической координацией углерода, предложенных в структурной модели [26] фазовых превращений с участием цементита. Полные и парциальные плотности состояний (Рис.1.5), значения $N(E_F)$ и атомные магнитные моменты (Табл.1.7) слабо зависят от типа позиций атомов углерода. Для обоих вариантов уровень Ферми E_F расположен между почти полностью занятыми $\text{Fe}3d$ состояниями со спином вверх и частично свободной полосой $\text{Fe}3d$ состояний со спином вниз. Заселенности $\text{Fe}3d$ орбиталей со спином вверх и вниз (q_d^\uparrow и q_d^\downarrow) также меняются мало (Табл. 1.8). Однако, октаэдрическая координация углерода значительно искажает симметрию распределения электронной плотности, как показывают рассчитанные значения градиента электрического поля (ГЭП) V_{zz} и параметра асимметрии η на ядрах железа (Табл. 1.8).

Таблица 1.8.

Заселенности $\text{Fe}3d$ орбиталей q_d^\uparrow и q_d^\downarrow , величина ГЭП V_{zz} (10^{21} Вольт/м²) и параметр асимметрии η для призматических Fe_3C (I) и октаэдрических Fe_3C (II) позиций углерода и полностью дефектной структуры $\text{Fe}_3\Box$ в сравнении с ОЦК Fe [3].

		q_d^\uparrow	q_d^\downarrow	V_{zz}	η
Fe_3C (I)	Fe1	3.99	2.04	4.0 (a)	0.61
	Fe2	3.89	2.16	2.32 (a)	0.86
Fe_3C (II)	Fe1	3.77	2.29	8.72 (c)	0.26
	Fe2	3.73	2.37	8.70 (c)	0.21
$\text{Fe}_3\Box$ (I)	Fe1	4.29	1.63	3.01 (a)	0.71
	Fe2	4.28	1.67	1.75 (a)	0.79
ОЦК Fe	Fe	4.19	1.95	0	0

Значения ГЭП на ядрах неэквивалентных Fe1 и Fe2 атомов в случае октаэдрического расположения углерода равны, характеризуются малой величиной параметра асимметрии η и в несколько раз больше, чем для призматического. Таким образом, изменение типа распределения углерода с призматического на октаэдрическое слабо влияет на энергию сцепления, плотности состояний, и магнитные моменты, однако приводит к существенному зарядовому перераспределению вблизи ядра железа, которое может быть зафиксировано экспериментально, например, в спектрах Мессбауэра.

Расчеты нестехиометрических составов Fe_3C_x показали [3], что с ростом концентрации вакансий происходит сдвиг состояний $\text{Fe}3d^{\uparrow}$ в область высоких энергий и заполнение состояний $\text{Fe}3d^{\downarrow}$ (рис.1.6).

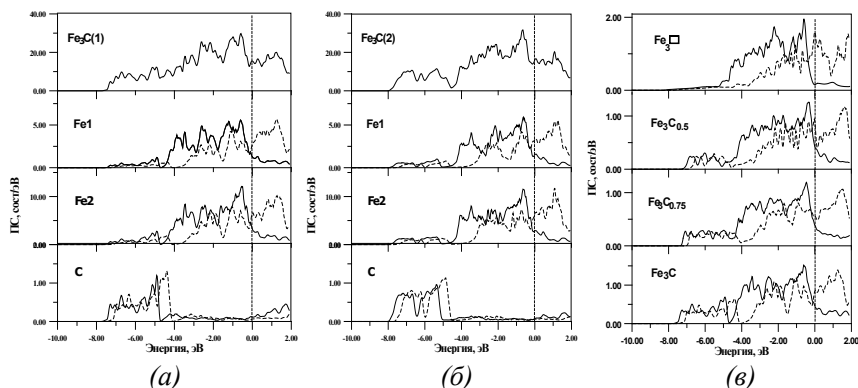


Рис.1.6. Полные и парциальные плотности состояний ПС для (а) $\text{Fe}_3\text{C}(1)$ с призматическими позициями углерода и (б) $\text{Fe}_3\text{C}(2)$ с октаэдрическими позициями углерода. (в) Полные плотности состояний для $\text{Fe}_3\Box$, $\text{Fe}_3\text{C}_{0.5}$, $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}$ и Fe_3C с призматическими позициями углерода.

Для $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}$, основные особенности плотности состояний сохраняются, и уровень Ферми попадает в область низких значений $N(E_F)$ (псевдощель), также как и для Fe_3C . Существенные изменения в плотности состояний происходят для $x \leq 0.5$, где резко возрастает вклад анти-связывающих состояний $\text{Fe}3d^{\downarrow}$ вблизи уровня Ферми (Рис 1.6). Состояния $\text{Fe}3d^{\uparrow}$ полностью заполнены в гипотетическом цементите с пустой углеродной подрешеткой $\text{Fe}_3\Box$, уровень Ферми попадает на пик $\text{Fe}3d^{\downarrow}$ состояний и величина $N(E_F)$ резко возрастает. Увеличение заселенно-

стей q_d^\uparrow и уменьшение заселенностей q_d^\downarrow приводит к росту магнитных моментов на атомах Fe. Таким образом, исследования эффектов нестехиометрии показали, что при малом содержании вакансий до составов $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}$ решетка цементита остается устойчивой, а дальнейший рост числа вакансий приводит к ее нестабильности и существенным изменениям электронных свойств.

1.3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ Fe_3C

В системе Fe-C, цементит является метастабильной фазой относительно ОЦК Fe и графита при любой температуре и процесс его распада (графитизации) играет большую роль для сплавов железа с высоким содержанием углерода. Стабильность и свойства Fe_3C существенно зависят от наличия примесей замещения. Легирующие примеси могут растворяться в матрице (ОЦК Fe и/или ГЦК Fe) и/или в Fe_3C , и могут способствовать стабилизации или дестабилизации цементита. Присутствие цементита может иметь как положительный эффект (карбидоупрочненные стали, чугун), так и негативный эффект, и в этом случае используются специальные примеси, препятствующие его образованию. *Ab initio* расчеты [6, 15, 16, 27, 45-57] позволили предсказать как примеси влияют на структурные параметры, магнитные свойства и стабильность цементита, каковы их предпочтительные позиции в решетке цементита и как примеси распределяются в системе цементит- феррит.

1.3.1. Эффект *d*-примесей на электронную структуру, магнитные характеристики и стабильность цементита

Кластерным методом исследовано влияние примесей на химическую связь [49]. Расчеты кластеров $\text{Fe}_{46}\text{C}_{10}\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) показали, что заселенности перекрывания связей металл-металл определяются балансом заполнения связывающих и антисвязывающих состояний. Металлические связи определяют изменение химической связи и твердость по Вickersу легированного цементита. Ковалентные связи металл-углерод слабо зависят от типа легирующего металла и не вносят существенного вклада в твердость твердых растворов Fe_3C , как предполагалось ранее.

Влияние примеси хрома на электронную структуру, стабильность и магнитные свойства цементита исследовано в работах [50-54].

Полнопотенциальным методом ЛМТО в [50] проведены расчеты для $\text{Fe}_{2.92}\text{Cr}_{0.08}\text{C}$, предсказаны позиции замещения, магнитные моменты, величины градиентов электрического поля и параметры асимметрии на ядрах Fe. Сравнение полных энергий для двух различных позиций (Fe1 и Fe2) показали, что наиболее энергетически выгодны замещения $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe2}$. Легирование приводит к увеличению энергии когезии системы, что свидетельствует об усилении межатомных взаимодействий в решетке Fe_3C в присутствии хрома и объясняет увеличение стабильности $\text{Fe}_3\text{C-Cr}$ при изотермических отжигах. Ослабление ферромагнетизма происходит за счет антиферромагнитно упорядоченного магнитного момента хрома ($-0.5 \mu_B$) и уменьшения магнитных моментов на ближайших атомах железа. Кроме того, легирование хромом значительно меняет локальные распределения электронной плотности, в частности, величины градиентов электрического поля и параметры асимметрии.

Расчеты, проведенные в [51,52] для $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{C}$, $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2$, и 3 продемонстрировали рост стабильности цементита с увеличением концентрации хрома. Энтальпия образования $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{C}$ монотонно понижается и меняет знак с положительного на отрицательный для $x=1.9$. Для карбида хрома Cr_3C со структурой цементита рассчитанная энергия образования -0.07 эВ/атом, хорошо соответствует экспериментальному значению -0.13 эВ/атом [55]. Установлены предпочтительные позиции замещения, показано, что хром замещает общие позиции железа в решетке цементита до максимально высокой концентрации. Уменьшение числа электронов при замещении железа на хром приводит к опустошению заполненных $\text{Fe}3d^{\uparrow}$ состояний, плотность состояний $\text{Fe}3d^{\downarrow}$ меняется слабо с ростом концентрации (Рис.1.7). Наблюдаются сдвиги $\text{Fe}3d$ -состояний со спином вверх и вниз в сторону высоких и низких энергий, соответственно, что особенно заметно в области дна $\text{Fe}3d$ полосы (от -5 до -3 эВ). Магнитные моменты на атомах хрома и железа ориентированы антиферромагнитно и полная намагниченность легированной системы уменьшается с увеличением концентрации хрома. В Cr_3C наблюдается сужение полосы $\text{C}2p$ состояний (А) и появление псевдощели между $\text{C}2p$ и $3d$ (А и В) полосами (Рис.1.7). Влияние хрома на упругие свойства цементита исследовано в [53] с использованием пакета CASTEP. Объемный модуль для составов $\text{Fe}_{2.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ и $\text{Fe}_{2.50}\text{Cr}_{0.50}\text{C}$ возрастает до значений 260 и 270 ГПа, соответственно, по сравнению со значением для Fe_3C (250 ГПа) т.е. твердость цементита

может быть повышена за счет легирования хромом. Для этих составов энтальпия образования ΔH_f положительна и отрицательна для Cr_3C , в соответствии с полученными ранее результатами [51,52]. Зависимость энергии образования $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{C}$, полученная в [53], однако, не является монотонной. Энтальпия образования для Fe_3C , $\text{Fe}_{2.50}\text{Cr}_{0.50}\text{C}$, $\text{Fe}_{2.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ и Cr_3C (0.4345, 1.707, 1.870 и -0.01 эВ/ф.е., соответственно) показывает аномально сильный дестабилизирующий эффект примеси хрома для $x=0.25$ и 0.50 . Однако, рассчитанная для этих составов энергия когезии E_{coh} (-150.43, -151.18, -151.74 и -160.85 эВ/ф.е., соответственно) указывает на монотонное усиление химической связи в $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{C}$ с ростом концентрации хрома. Различие между этими энергетическими характеристиками обусловлено, по-видимому, энергией хрома: расчеты ΔH_f и E_{coh} проводятся относительно энергии металла (ОЦК Cr) и атома хрома, соответственно. Возможной причиной несоответствия результатов является завышенная энергия антиферромагнитного ОЦК Cr.

Усиление химической связи и стабильности при легировании цементита хромом и марганцем предсказывают *ab initio* расчеты [54] для составов Fe_2MC и FeM_2C , $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$. Показано, что магнитные моменты на атомах хрома и марганца существенно зависят от их занимаемой позиции и концентрации: -1.374 μ_B и -0.032 μ_B для Fe_2CrC и FeCr_2C ; 2.300 μ_B и -0.147 μ_B для Fe_2MnC и FeMn_2C . Аналогичные расчеты [56] для $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ предсказывают увеличение энтальпии образования от значения 0.143 эВ/ф.е. для Fe_3C до 0.996 и 0.531 эВ/ф.е. для Fe_2CoC и Co_2FeC , и до 0.788 и 0.322 эВ/ф.е. для Fe_2NiC и Ni_2FeC . Рассчитанные упругие константы указывают на механическую нестабильность этих систем. Магнитные моменты на атомах Co в Fe_2CoC (1.03 μ_B) и Co_2FeC (1.09 μ_B), а также на атомах Ni в Fe_2NiC (0.14 μ_B) и Ni_2FeC (0.15 μ_B) слабо зависят от замещаемой позиции.

В работе [57] оптимизированы параметры решетки, рассчитана электронная структура, энтальпия образования, локальные магнитные моменты на атомах в цементите Fe_3C с $3d$ и $4d$ примесями для состава $\text{Fe}_{2.92}\text{M}_{0.08}\text{C}$. Установлены изменения параметров орторомбической решетки при легировании. Показано, что объем ячейки имеет параболическую зависимость от атомного номера примеси, причем существенное увеличение наблюдается для примесей начала и конца рядов (Рис.1.8).

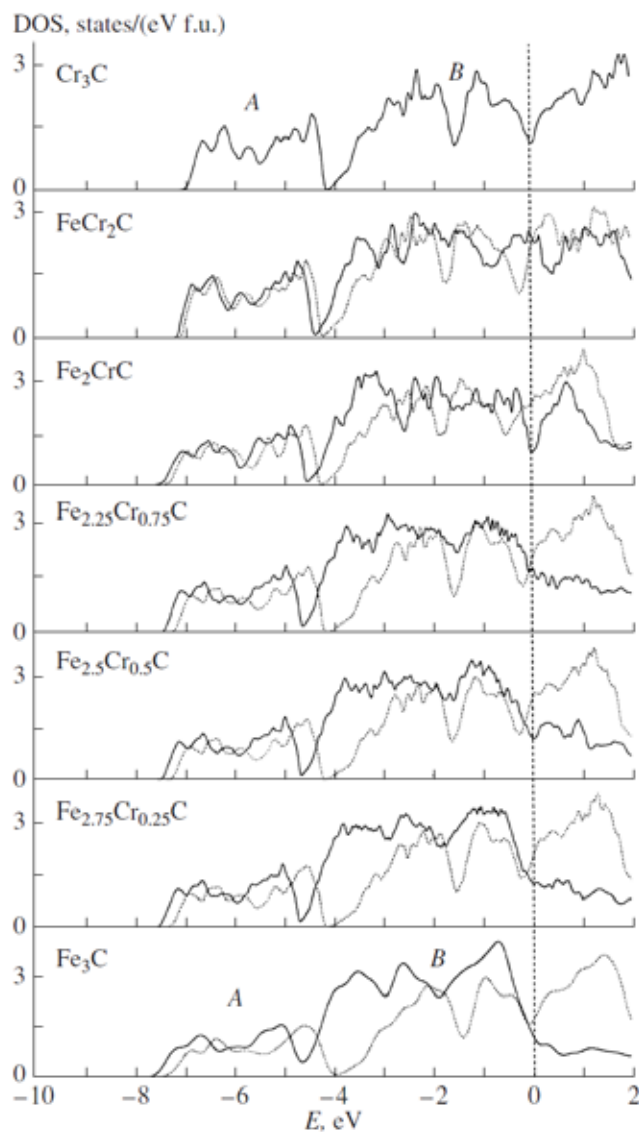


Рис. 1.7. Полные плотности состояний $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{C}$, $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2$, и 3 . Уровень Ферми соответствует нулевой энергии. Сплошные и пунктирные линии соответствуют состояниям со спином вверх и вниз, соответственно [52].

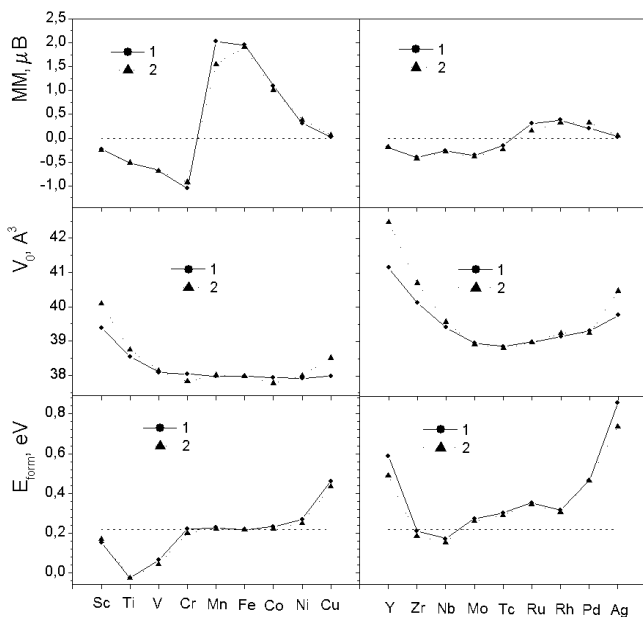


Рис. 1.8. Локальный магнитный момент MM , релаксированный объем V_0 и энергия образования E_{form} для цементита с $3d$ и $4d$ примесями, замещающими специальные (1) и общие (2) позиции железа [57].

Рассчитаны энергии предпочтения и показано, что все исследованные примеси должны замещать общие Fe2, а не специальные Fe1 позиции. Энтальпии образования $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{C}$ вычисленные относительно полных энергий графита и металла M в его стабильном состоянии показаны на рис. 1.8. Для $3d$ примесей, величина ΔH_f легированного цементита может быть меньше (Sc, Ti, V, Cr, Mn) или превышать (Co, Ni, Cu) значение для цементита. Это означает, что все $3d$ переходные металлы кроме Ni и Cu могут образовать твердый раствор с Fe_3C . Примеси в начале $3d$ ряда (Sc, Ti, V, Cr) стабилизируют цементит и не должны приводить к графитизации (распаду цементита). Примеси в конце $3d$ ряда (Ni, Cu) дестабилизируют структуру цементита и должны препятствовать его образованию. Для $4d$ примесей кривая зависимости ΔH_f от атомного номера выше (Рис.1.8). Все $4d$ примеси (Y, Mo, Tc, Ru, Rh и Pd) за исключением Zr и Nb повышают энтальпию образования и их присутствие в цементите маловероятно.

Локальные магнитные моменты всех $3d$ и $4d$ примесных атомов (Рис.1.8) меньше чем на атомах железа. Установлена закономерность в зависимости магнитных свойств от атомного номера примеси: примеси начала ряда антиферромагнитно связаны с атомами железа и их локальные моменты возрастают с ростом числа валентных электронов. В середине каждого ряда наблюдается инверсия знака и Mn, Co, Ni, Ru и Rh и Pd ферромагнитно упорядочены с Fe (Рис.1.8). Величины локальных моментов на атомах и тенденция к ферромагнитному или антиферромагнитному упорядочению примесей совпадают с магнитным поведением этих примесей в ОЦК Fe. Такое подобие указывает на слабую роль углерода и позволяет заключить, что магнитный момент определяется, в основном, гибридизацией валентных состояний примеси и железа.

Плотности $3d$ состояний примесных атомов в Fe_3C (Рис.1.9) демонстрируют, что для Ti, V и Cr происходит заполнение состояний со спином вниз ($3d^{\downarrow}$), при этом плотность состояний со спином вверх ($3d^{\uparrow}$) мала и слабо меняется с ростом числа электронов. В результате, эти примеси имеют отрицательные локальные магнитные моменты и их величина возрастает в последовательности от Ti до Cr. При переходе от Cr к Mn происходит заполнение $3d^{\uparrow}$ состояний и наблюдается инверсия знака магнитного момента. Для примесей Co, Ni и Cu, полоса $3d^{\uparrow}$ состояний почти полностью заполнена и их магнитные моменты упорядочены ферромагнитно с Fe. Их локальные моменты меньше чем на атомах Fe и уменьшаются к концу ряда из-за заполнения $3d^{\downarrow}$ состояний. Магнитные моменты $4d$ примесей малы ($<0.3\mu_B$) и демонстрируют аналогичное поведение (Рис.1.9). Инверсия знака магнитного момента происходит для примеси Ru, где уровень Ферми попадает на пик плотности $3d^{\uparrow}$ состояний.

Аналогичная тенденция хорошо известна для $3d$ и $4d$ примесей в ОЦК Fe [58-60]. Примеси начала и конца рядов в ОЦК Fe также имеют антипараллельные и параллельные магнитные моменты относительно атомов железа, а для Mn предсказывается как антиферромагнитное - $1.7 \mu_B$ [58], так и ферромагнитное $0.7 \mu_B$ [59] состояния, а также возможность двух устойчивых состояний с противоположными моментами $1.6 \mu_B$ и $-2.3 \mu_B$ [60]. Такой разброс значений магнитных моментов марганца объясняется особенностями плотности состояний (частично заполненные состояния $3d^{\uparrow}$ и $3d^{\downarrow}$, наличие пика вблизи уровня Ферми) и сильной зависимостью к выбору обменно-корреляционного функционала.

Влияние примесей на стабильность и свойства цементита исследовалось для Fe12C4 [61] и для увеличенной суперячейки Fe96C32 [15], содержащей 8 элементарных ячеек. Как видно в табл. 1.9, увеличение размеров суперячейки не меняет общих тенденций в изменении энтальпии образования для всех примесей кроме ниобия. Аналогично изложенным выше результатам предыдущей работы [57], для всех рассмотренных *d*-примесей предпочтительными позициями замещения являются позиции Fe2 и стабильность падает с увеличением атомного номера вдоль ряда. Примеси в начале 3*d* ряда (Ti, V и Cr) стабилизируют цементит, а конечные – дестабилизируют. Однако, марганец и ниобий предсказаны как стабилизирующие примеси в [47] и дестабилизирующие в [15] (стабилизирующий эффект ниобия получен для меньшей ячейки в [61], см. табл.1.9), но в обоих случаях изменение энтальпии образования мало. Слабый стабилизирующий эффект марганца получен также методом FLAPW [62] для состава Fe11MnC4. Магнитные моменты, рассчитанные в [61] и [57], предсказывают одинаковую зависимость магнитного момента примеси от числа валентных электронов: примеси начала *d* ряда также антиферромагнитно упорядочены с атомами железа и инверсия знака в 3*d* ряду происходит для примеси марганца (Табл.1.9).

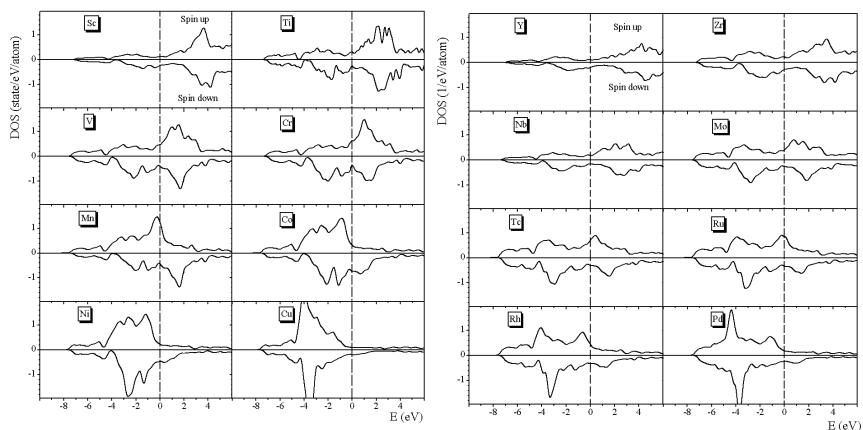


Рис. 1.9. Плотности состояний 3*d* и 4*d* примесных атомов, замещающих атомы железа в общей позиции цементита. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии [57].

В большинстве теоретических исследований, выводы о влиянии примесей на стабильность основываются на расчете энтальпий образо-

вания нелегированного и легированного цементита. Однако, такой подход для ряда примесей (Al, Mo и W) предсказывает результаты [15] не соответствующие эксперименту. В [15, 61] показано, что в случае многофазной системы необходимо определить в какой фазе предпочтительнее находиться примеси. Энтальпия предпочтения ΔH_p , рассчитываемая как разность энтальпий образования легированных фаз, должна более корректно предсказывать стабилизирующий эффект примеси. Для легированных цементита и феррита, отрицательное значение ΔH_p означает стабилизацию Fe_3C , а положительное значение указывает на стабилизацию ОЦК Fe. Сравнение энтальпий предпочтения для d примесей в карбидах железа Fe_3C , Fe_5C_2 и $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ относительно феррита показало [15], что все примеси за исключением марганца дестабилизируют $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$. Дестабилизирующий эффект примесей Mo и W сильнее в Fe_5C_2 чем в Fe_3C , а Ti, Mn и Nb сильнее стабилизируют Fe_5C_2 чем Fe_3C . Примесь марганца стабилизирует все карбиды примерно в равной степени.

Энтальпии предпочтения, рассчитанные для ферромагнитного цементита (Табл.1.9), правильно предсказывают предпочтительное распределение Co, Ni и Cu в ОЦК Fe, а Ti, Mn и Nb в цементит. Такой более корректный подход, однако, не позволил получить хорошее согласие с экспериментом для примесей Cr, V, Mo, и W.

С одной стороны, возможна некорректная интерпретация экспериментальных результатов, поскольку на первоначальном этапе может происходить образование карбидов примесных атомов Cr, V, Mo и W, которые в дальнейшем являются центрами зарождения для цементита [15, 61]. Необходимость одновременного рассмотрения растворимости примесей в цементите и образования собственных карбидов примеси подчеркивалась также в [57]. Теоретические расчеты предсказывают максимальный стабилизирующий эффект для примеси титана, однако $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}$ (или Fe_3C) + TiC_y . Действительно, экспериментально установлено, что добавление Ti оказывает негативное влияние на образование цементита и для содержания Ti 5%, образуется монокарбид титана TiC, а не твердый раствор $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{C}$ [63]. Согласно исследованиям для 5% легирования [63], примеси V, Cr, Mn и Mo распределены в цементите, а Ti и Ni в феррите. Следует заметить, что ΔH_f легированного цементита понижается только для примесей, которые образуют простые карбиды со структурой NaCl (TiC, VC, ZrC, и NbC) и энтальпией образования $-(60-100)\text{кДж/моль}$. Более сложные карбиды переходных металлов начала $3d$ ряда (Sc_2C , V_4C_3 , V_2C) также имеют довольно высокие отрицательные энтальпии образования $-(40-50)\text{кДж/моль}$. Отрица-

тельные энтальпии образования $-(9-15)$ кДж/моль имеют карбиды хрома (Cr_7C_3), марганца (Mn_5C_2 , Mn_7C_3), молибдена (Mo_2C) и эти карбиды могут также образоваться при легировании. Таким образом, предпочтение в карбидообразовании при легировании не контролируется только разницей энтальпий образования, а зависит также от концентрации и диффузии легирующего элемента и происходит, главным образом, при достаточно высоких температурах.

Таблица 1.9.

Энтальпия образования ΔH_f и энтальпия предпочтения ΔH_p для d -примеси в позициях Fe1(4c), Fe2(8d) и С ферромагнитного Fe_3C , рассчитанные для Fe12C4 [61]. Значения для расширенной суперячейки Fe96C32 [15] приведены в скобках.

Элемент	ΔH_f (эВ/атом)		ΔH_p (эВ/атом)		μ_M (μ_B) [54]	
	Fe1	Fe2	Fe1	Fe2	Fe1	Fe2
Ti	-1.03 (-0.91)	-1.04 (-1.01)	-0.21 (-0.08)	-0.22 (-0.18)	-0.39	-0.40
V	-0.63 (-0.54)	-0.72 (-0.66)	0.10 (0.20)	0.01 (0.07)	-0.54	-0.57
Cr	0.0 (0.04)	-0.10 (-0.05)	0.14 (0.19)	0.04 (0.10)	-0.83	-0.84
Mn	0.08 (0.06)	0.05 (0.05)	-0.18 (-0.25)	-0.21 (-0.26)	1.87	1.30
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	1.92	1.83
Co	0.09 (0.09)	0.04 (0.05)	0.21 (0.22)	0.16 (0.17)	1.08	1.00
Ni	0.22 (0.21)	0.14 (0.15)	0.12 (0.12)	0.04 (0.06)	0.30	0.38
Cu	0.98 (0.97)	0.88 (0.89)	0.24 (0.24)	0.14 (0.16)	0.02	0.07
Nb	-0.10 (0.11)	-0.15 (0.03)	0.04 (0.22)	-0.01 (0.14)	-0.36	-0.38
Mo	0.24 (0.38)	0.15 (0.33)	0.22 (0.34)	0.16 (0.29)	-0.30	-0.34
W	0.28 (0.43)	0.20 (0.37)	0.36 (0.49)	0.28 (0.43)	-0.31	-0.33

С теоретической точки зрения, возможными причинами расхождения расчетных и экспериментальных результатов могут быть термодинамические и магнитные эффекты, поскольку расчеты сделаны для

$T=0$ К и ферромагнитного состояния, а экспериментальные наблюдения проводились для карбидов в парамагнитном состоянии и более высокой температуре. Авторы [15, 54] предположили, что корректный учет вклада магнитной энтропии в свободную энергию может улучшить согласие теоретических и экспериментальных данных. Для исследования влияния магнитного разупорядочения на стабилизацию легированного цементита и фазовое предпочтение примесей, проведены расчеты для немагнитного состояния как крайнего случая разупорядочения. В немагнитном состоянии наблюдается повышение стабилизации цементита для всех элементов, которое не согласуется с экспериментальными данными.

Детальное термодинамическое моделирование распределения хрома между цементитом и ферритом проведено в [64] с учетом колебательных, электронных и магнитных вкладов в энергию Гиббса. При конечных температурах эти вклады снижают энергию предпочтения и сопоставимы с конфигурационной энтропией, которая способствует сегрегации примесей в феррит из-за его большей объемной доли по сравнению с цементитом. Для примеси хрома существует большой вклад магнитной энтропии цементита выше 400 К, т.е. вблизи его температуры Кюри, который объясняет предпочтительное распределение хрома в цементит в этом интервале температур. В интервале температур от 773 до 973 К возрастает вклад магнитной энтропии феррита, что резко снижает ΔH_p в соответствии с экспериментом.

1.3.2. Эффект $2p$, $3p$ -примесей (B, N, O, Al, Si, P, S) на электронную структуру, магнитные характеристики и стабильность цементита

В работах [6, 15, 16, 61, 62, 64-66] первопринципными методами в рамках функционала электронной плотности проведено теоретическое исследование структурных, электронных, энергетических и магнитных характеристик цементита в зависимости от типа p примесей. Энтальпии образования, рассчитанные в [65] для $\text{Fe}_3\text{C-X}$, ($X = \text{B, N, O, Al, Si, P, S}$) показали, что все $2p$ примеси, а также фосфор и сера занимают позицию углерода. Для примеси бора (учитывая возможность образования непрерывного ряда бороцементитов) исследована концентрационная зависимость параметров решетки [66]. Показано, что с ростом концентрации бора параметр решетки a линейно растет, а параметры b и c – уменьшаются, но увеличение объема в ряду $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$

→ Fe_3B определяется ростом параметра a . Аналогичные расчеты проведены для примеси азота, в этом случае линейно растет параметр b , параметры a и c почти не меняются. Согласно расчетам [65], алюминий и кремний, в отличие от примесей переходных $3d$, $4d$ -элементов, замещают атомы железа в специальной позиции. Для $3p$ -примесей (Al и Si) основные изменения связаны с параметром b , однако в этом случае он уменьшается до значений 6.665 и 6.643 Å, соответственно.

Полные плотности электронных состояний (ПС) Fe_3C с примесями замещения $X = \text{B}, \text{N}, \text{O}, \text{C}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$ и S приведены на рис.1.10. Уровень Ферми E_F в цементите находится в области почти полностью заполненных $\text{Fe}3d$ состояний со спином вверх ($3d^\uparrow$) и частично свободной полосы $\text{Fe}3d$ состояний со спином вниз ($3d^\downarrow$), плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для спиновых подрешеток отличаются в полтора раза. Состояния $\text{C}2p$ дают незначительный вклад в величину $N(E_F)$ и преимущественно расположены в интервале от -8 до -4 эВ, где плотность $\text{Fe}3d$ состояний мала, что свидетельствует о слабой $\text{Fe}3d$ - $\text{C}2p$ гибридизации. При замещении углерода на $2p$ -атом в ПС $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ появляется дополнительная полоса в области около -2 эВ, -4 эВ и -5.5 эВ, соответствующая $\text{B}2s$, $\text{N}2s$ или $\text{O}2s$ состояниям. Состояния $\text{B}2p$ смещены в область более высоких энергий, по сравнению с $2p$ состояниями углерода. Состояния $\text{O}2p$ и $\text{N}2p$ попадают в гибридную $\text{Fe}3d$ - $\text{C}2p$ полосу и приводят к ее небольшому уширению в интервале от -2 до -1 эВ. Для всех $2p$ -примесей уровень Ферми расположен в области почти заполненных $\text{Fe}3d^\uparrow$ состояний и в локальном минимуме частично заполненных $\text{Fe}3d^\downarrow$ состояний. Таким образом, изменение числа электронов при замещении $\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{O}$ не приводит к существенному сдвигу E_F , а основные изменения происходят в области дна гибридной полосы. Это означает, что модель жесткой полосы нельзя использовать для характеристики электронных свойств цементита с $2p$ -примесями.

Для примесей фосфора и серы, $3s$ -состояния находятся в низкоэнергетической области (около -5 и -4 эВ, соответственно), они являются полуостовными и не дают вклада в химическую связь, в отличие от $\text{Al}3s$ и $\text{Si}3s$ состояний, которые расположены в области дна гибридной полосы (рис.1.10). В отличие от $2p$ -примесей, изменение числа электронов в ряду $\text{Al} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S}$ влияет на положение уровня Ферми. В легированном кремнием и фосфором цементите, также как и в Fe_3C , уровень Ферми находится в области почти заполненных $\text{Fe}3d^\uparrow$ состояний и в локальном

минимуме частично заполненных $Fe3d^4$ состояний (Рис.1.10). Примеси алюминия и серы сдвигают E_F в область низких и высоких энергий, соответственно. Наиболее существенные изменения происходят в ПС $Fe_3C_{0.75}S_{0.25}$, где уровень Ферми попадает на пик $Fe3d^4$ состояний.

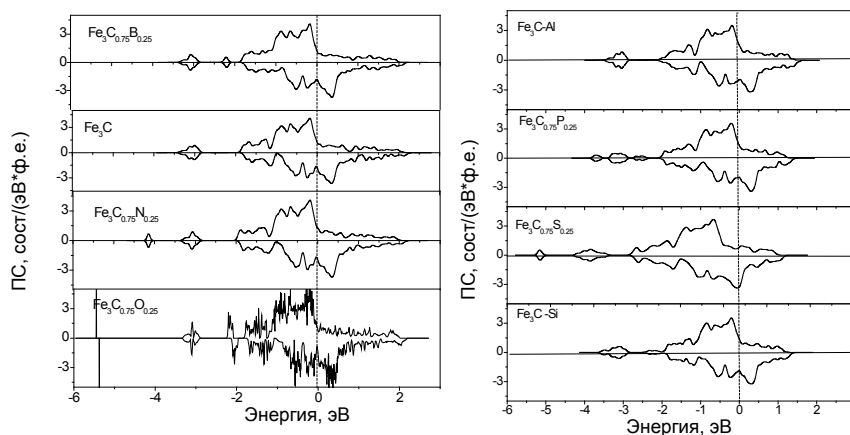


Рис.1.10. Полные плотности состояний для Fe_3C с $2p$ и $3p$ примесями. Уровень Ферми соответствует нулю [65].

В таблице 1.10 приведены плотности на уровне Ферми для двух спиновых подрешеток, магнитные моменты (ММ, μ_B) на атомах и полная намагниченность (НМ, μ_B) цементита с примесями. Плотность на уровне Ферми наиболее существенно меняется для крайних рассмотренных $2p$ и $3p$ элементов - кислорода и серы, для которых падает $N^{\uparrow}(E_F)$. Для примеси серы сдвиг уровня Ферми на пик состояний со спином вниз приводит к увеличению $N^{\downarrow}(E_F)$. В целом, для всех $2p$ и $3p$ примесей (за исключением кислорода) полная плотность на уровне Ферми возрастает.

Все примеси, занимающие как углеродную, так и железную подрешетки имеют небольшой отрицательный магнитный момент, т.е. антиферромагнитно упорядочены. Наблюдается увеличение намагниченности для примесей, замещающих углерод (фосфор, сера и все $2p$ примеси), что обусловлено уменьшением индуцированного магнитного момента на легких атомах и увеличением объема (в случае бора). Примеси, занимающие подрешетку железа (Al и Si) существенно понижают магнитные моменты на атомах железа и намагниченность цементита.

Таблица 1.10.

Плотность на уровне Ферми ($N(E_F)$, сост/эВ*ф.е.), магнитные моменты (μ_M , μ_B) на атомах и полная намагниченность (НМ μ_B) для цементита с 2р и 3р примесями [65].

	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{B}_{0.25}$	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{O}_{0.25}$
$N^{\uparrow}(E_F)$	1.24	1.19	1.26	0.78
$N^{\downarrow}(E_F)$	1.83	1.78	1.92	1.54
$\mu_M(X)$	-0.13	-0.12	-0.06	-0.05
MM(Fe^s)	2.10	1.96	1.98	2.19
MM(Fe^g)	1.89	1.86	1.88	2.09
НМ	22.75	22.25	22.68	24.65
ΔH_f	-0.06	0.22	0.18	0.33
	$\text{Fe}_{2.75}\text{Al}_{0.25}\text{C}$	$\text{Fe}_{2.75}\text{Si}_{0.25}\text{C}$	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{S}_{0.25}$
$N^{\uparrow}(E_F)$	1.45	1.37	1.31	1.05
$N^{\downarrow}(E_F)$	1.94	1.89	1.96	2.24
$\mu_M(X)$	-0.04	-0.04	-0.08	-0.03
MM(Fe^s)	1.92	1.89	2.02	2.08
MM(Fe^g)	1.74	1.67	1.87	1.89
НМ	18.65	18.43	22.59	22.84
ΔH_f	0.65	1.29	0.23	0.29

Минимальные магнитные моменты на атомах железа получены для примеси кремния в цементите. Для бороцементитов, энтальпия образования понижается линейно с концентрацией бора (Табл.1.11). Смена знака энтальпии образования происходит примерно вблизи состава $\text{Fe}_3\text{C}_{0.80}\text{B}_{0.20}$. Увеличение намагниченности в ряду бороцементитов происходит, в основном, за счет роста магнитного момента атомов Fe1.

Таблица 1.11.

Оптимизированные параметры решетки a , b , c (Å), магнитные моменты (μ_M , μ_B) на атомах, полная намагниченность (НМ μ_B) и энтальпия образования бороцементитов (ΔH_f , эВ/ф.е.) [66].

	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{B}_{0.25}$	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.5}$	$\text{Fe}_3\text{C}_{0.25}\text{B}_{0.75}$	Fe_3B
a	5.058 (5.082)	5.126	5.218	5.315	5.397 (5.433)
b	6.703 (6.733)	6.670	6.652	6.629	6.650 (6.656)
c	4.506 (4.521)	4.467	4.438	6.629	4.363 (4.454)
M					
$\mu_M(C)$	-0.12	-0.12	-0.12	-0.12	-
$\mu_M(B)$	-	-0.14	-0.15	-0.15	-0.16
MM(Fe1)	1.96	2.04	2.15	2.22	2.28
MM(Fe2)	1.86	1.89	1.90	1.91	1.94
НМ	22.25	22.75	23.23	23.64	24.10
ΔH_f	0.22	-0.06	-0.33	-0.59	-0.87

Как показывают карты зарядовой плотности (Рис.1.11), стабилизация бороцементитов связана с усилением *d-p* гибридизации за счет образования сильных ковалентных Fe-B связей.

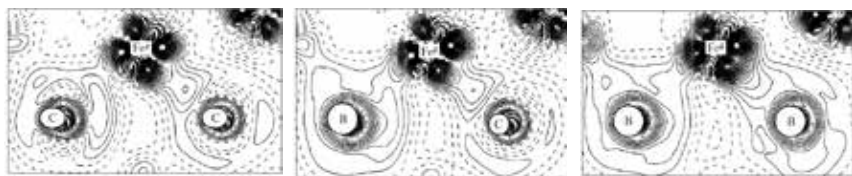


Рис.1.11. Карты зарядовой плотности в плоскости C(B)-Fe-C(B) для Fe_3C , $\text{Fe}_3\text{C}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ и Fe_3B [66].

Полученные результаты для бороцементита позволили интерпретировать мессбауэровские эксперименты, согласно которым при замещении в составе Fe_3C углерода на бор изомерный сдвиг на ядрах железа в системе $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ слабо зависит от концентрации бора. Проведенные расчеты показали, что постоянство изомерного сдвига обусловлено компенсацией вкладов, связанных с уменьшением заселенности *3d* и ростом заселенности *4s* валентных состояний железа.

Таким образом, согласно расчетам [65] бор должен способствовать стабилизации цементита, а алюминий, и особенно кремний существенно увеличивают энтальпию образования и дестабилизируют цементит. Аналогичный вывод о дестабилизации цементита примесью кремния получен в [6, 62], где расчет методом FLAPW предсказывает возрастание энтальпии образования $\text{Fe11Si}^{4c}\text{C4}$ и $\text{Fe11Si}^{8d}\text{C4}$ на 52.06 кДж/моль и 37.17 кДж/моль. В соответствии с результатами [65], показано, что кремний существенно понижает магнитные моменты атомов железа.

Расчеты [15, 61] предсказывают позицию углерода предпочтительной для примесей P и S, а позицию Fe2 для Al. В случае Si, углерод является предпочтительной позицией в Fe12C4 , но в большой суперячейке Fe96C32 получено очень небольшое преимущество Fe2 над C (Табл.1.11). Положительное изменение энтальпии образования цементита предсказано для Si, P и S и отрицательное для примеси Al (Табл.1.11) как для Fe12C4 [61] так и для расширенной суперячейки Fe96C32 [15]. Существенное понижение ΔH_f для примеси Al не согласуется с экспериментальными данными, указывающими на ее дестабилизирующий эффект. Моделирование магнитного разупорядочения

расчетами немагнитной фазы цементита предсказывает для Al и Si еще более сильную стабилизацию, хотя примеси Al и Si используются для подавления образования цементита. Однако энтальпии предпочтения, рассчитанные в [61], правильно предсказывают предпочтительное распределение Si, Al, P и S в ОЦК Fe как для ферромагнитного, так и для немагнитного цементита (Табл.1.12). Для всех p -примесей за исключением Si, использование в расчете расширенной ячейки Fe96C32 не меняет основных тенденций в поведении энтальпии предпочтения, полученных для ячейки Fe12C4.

Таблица 1.12.

Изменение энтальпии образования ΔH_f и энтальпии предпочтения ΔH_p для p -примеси в позициях Fe1, Fe2 и C ферромагнитного Fe_3C , рассчитанные для Fe12C4 [61]. Значения для расширенной суперячейки Fe96C32 [15] приведены в скобках.

Элемент	ΔH_f (эВ/атом)			ΔH_p (эВ/атом)		
	Fe1	Fe2	C	Fe1	Fe2	C
Al	-0.17 (-0.12)	-0.24 (-0.21)	(1.84)	0.59 (0.66)	0.52 (0.57)	(2.69)
Si	0.54 (0.56)	0.29 (0.34)	(0.38)	1.65 (1.67)	1.40 (1.45)	(1.56)
P	1.60 (1.58)	0.39 (0.93)	(-0.59)	2.59 (2.54)	1.39 (1.89)	(0.44)
S	2.77 (2.38)	1.00 (1.81)	(0.10)	2.56 (2.13)	0.79 (1.56)	(-0.08)

Термодинамическое моделирование распределения кремния между цементитом и ферритом [64] показало, что из-за большого положительного значения ΔH_p для Si при $T = 0$ К, сегрегация Si в цементит отсутствует в согласии с экспериментом.

1.4. СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ M_3C И M_3X СО СТРУКТУРОЙ ЦЕМЕНТИТА

Электронная структура и стабильность карбидов и боридов переходных металлов VII-VIII групп со структурой цементита M_3X ($M=Fe, Co, Ni$; $X=C$ или B) исследована в работе [32]. Установлено, что все фазы имеют металлический тип проводимости; соединения Fe_3C ,

Co_3C , Fe_3B , Co_3B имеют ферромагнитный тип упорядочения с величиной среднего момента 1.95, 1.01, 2.17 и 1.20 μ_B , соответственно, а Ni_3C и Ni_3B являются немагнитными. Рассчитанные энергии образования M_3X равны 0.22, 0.49, 0.41, -0.85, -0.76, -1.04 эВ/атом для Fe_3C , Co_3C , Ni_3C , Fe_3B , Co_3B и Ni_3B , соответственно, то есть все карбидные фазы являются нестабильными или метастабильными, а все бориды – стабильны. Дестабилизация структуры цементита возрастает для карбидов при переходе от Fe_3C к Ni_3C за счет более слабых ковалентных Ni-C связей и наоборот, стабильность боридов возрастает от Fe_3B к Ni_3B за счет более сильных Ni-B связей (Рис.1.12).

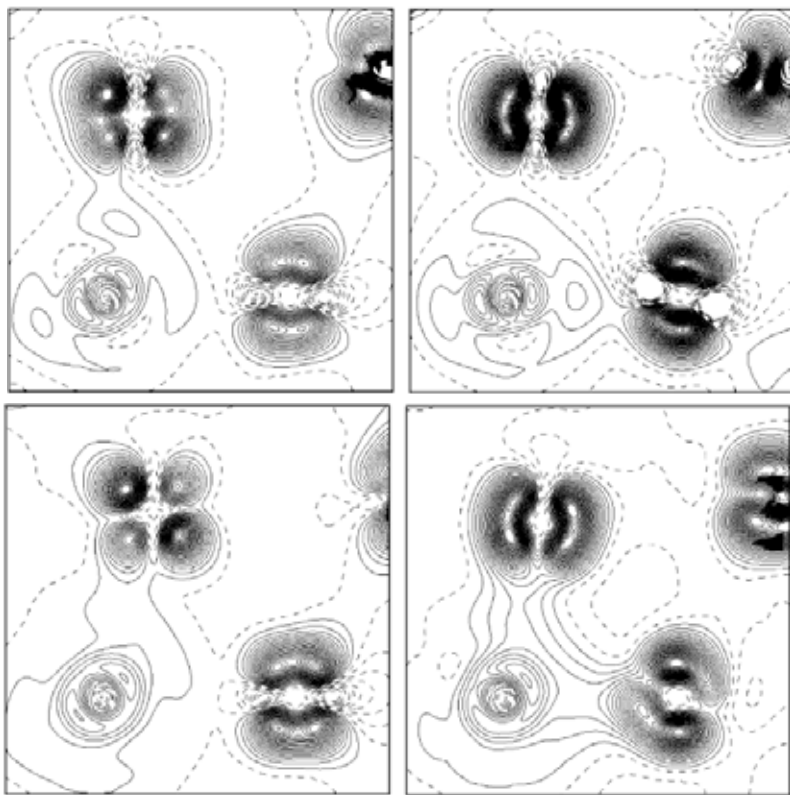


Рис.1.12. Карты зарядовой плотности в плоскости M1-X-M2 для Fe_3C , Ni_3C , Fe_3B и Ni_3B .

Кристаллические параметры, электронная структура и стабильность цементитоподобных бинарных M_3C и тройных C_2MC , FeM_2C карбидов исследована в [16] для $M = Al, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, V, W$ и Zr . Для всех карбидов оптимизирована кристаллическая структура и предсказаны параметры решетки и координаты атомов. Fe_3C и Co_3C являются ферромагнетиками, а в основном состоянии Mn_3C магнитные моменты марганца антиферромагнитно упорядочены вдоль $[001]$. Отрицательная энтальпия образования (в кДж/моль) предсказана для Cr_3C (-7.337), Hf_3C (-41.850), Mn_3C (-6.6512), Nb_3C (-26.022), Ta_3C (-33.779), Ti_3C (-36.819), V_3C (-26.692), Zr_3C (-36.659). Однако, эти элементы относятся к карбидообразующим и образуют более стабильные карбиды другой структуры. В результате, равновесные фазовые $M-C$ диаграммы не содержат M_3C со структурой цементита. Среди тройных карбидов, отрицательная энтальпия образования получена для $AlFe_2C$, Cr_2FeC , $FeMn_2C$, $FeNb_2C$, Fe_2TaC , $FeTa_2C$, Fe_2TiC , $FeTa_2C$, $FeTi_2C$, FeV_2C и Fe_2VC . Максимальные значения модуля упругости B_0 (ГПа) для стабильных карбидов, рассчитанные из уравнения состояния достигают высоких значений 290.16 (Cr_3C), 293.04 (Mn_3C), 293.47 (Cr_2FeC) [16].

Таким образом, как продемонстрировано в этой главе, *ab initio* расчеты позволяют достаточно точно воспроизвести экспериментальные данные по структурным параметрам, упругим и магнитным свойствам, стабильности цементита, а также предсказать влияние примесей, их позиции в структуре цементита и их распределение между цементитом и ферритом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема АААА-А16-116122810214-9) и при финансовой поддержке РФФИ 14-03-00324а

Глава 2. НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА И ЕЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В.С. Крапошин¹, А.Л. Талис²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана,

²ИНЭОС РАН им. Н.А. Несмеянова

kraposhin@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА $D0_{11}$

Кристаллическая структура цементита представляет собой собственный структурный тип Fe_3C с пространственной группой $Pnma$, и обозначаемый $D0_{11}$ [1]. Ромбическая элементарная ячейка по данным [2] имеет периоды (в пм) $a=508,96$, $b=674,43$, $c=452,48$. Атомы железа занимают позиции двух типов с координатами для Fe_I $x/a=0,1816$, $y/b=0,0666$, $z/c=0,3374$; для Fe_{II} $x/a=0,0367$, $y/b=0,2500$, $z/c=0,8402$. Координаты атомов углерода $x/a=0,877$, $y/b=0,250$, $z/c=0,444$. Приведенные здесь координаты атомных позиций позволяют изобразить структуру цементита в полиэдрах с непрозрачными гранями (рис. 2.1 *а, б*).

На этом изображении атомы углерода не показаны, они центрируют 9-вершинные трехшапочные тригональные призмы (рис. 2.1 *в*), совпадающие по строению с 9-вершинными полиэдрами Бернала в его модели металлической жидкости [3]. Можно видеть, что все вершины, заселенные металлическими атомами, принадлежат только тригональным призмам, т.е. остальные полиэдры этой структуры (тетраэдры, полуоктаэдрические шапочки призм, октаэдры) собственных вершин не имеют. Поскольку каждая вершина призмы принадлежит двум призмам, можно считать, что химический состав призмы соответствует формуле Fe_3C . На рисунке 2.1 *а, б* можно также видеть, что содержащие углерод призмы образуют приблизительно плоские слои, перпендикулярные направлению $[010]$. В пределах слоя вдоль $[100]$ выделяются цепочки: тетраэдр, полуоктаэдр, призма, тетраэдр, полуоктаэдр, при-

зма, и т.д. В пределах цепочки призмы общих вершин не имеют и объединены по общим треугольным граням попеременно с тетраэдром и полуюктаэдром. К свободной квадратной грани полуюктаэдра присоединяется призма, принадлежащая такой же соседней цепочке, сопряженной с первой цепочкой в единую спираль (зигзагообразные стержень). На рис. 2.1 *a* для тетраэдров и полуюктаэдров показаны только вершины, поэтому для наглядности «металлоуглеродный» слой на рис. 2.1 *z* показан с непрозрачными гранями соединительных тетраэдров и полуюктаэдров. Между этими «металлоуглеродными» слоями лежат слои, заселенные только металлическими атомами.

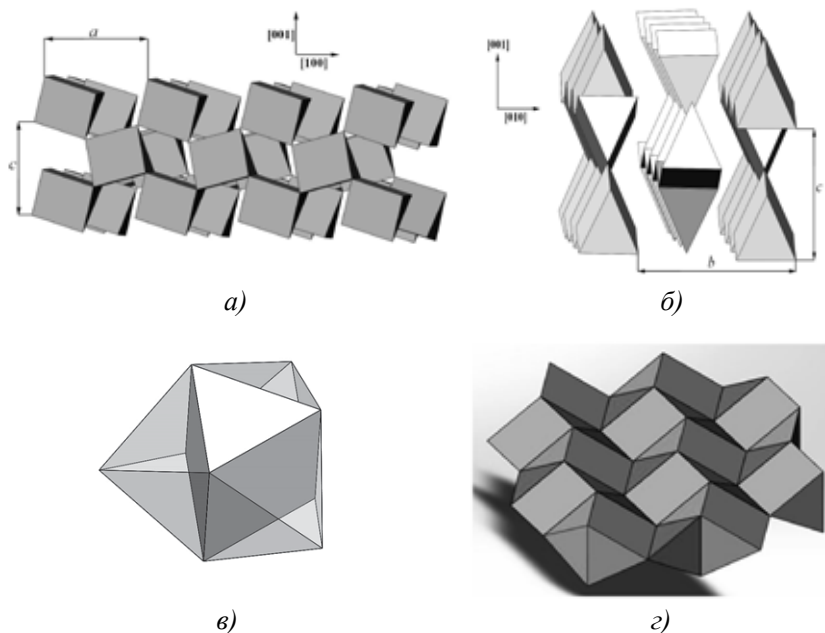


Рис. 2.1. Кристаллическая структура цементита Fe_3C в полиэдрах. (*a*) и (*б*) проекции соответственно вдоль осей $[010]$ и $[100]$ с небольшим разворотом для демонстрации объема;

(*в*) основная строительная единица цементита- трехшапочная тригональная призма (9-вершинник Бернала), центрированная атомом углерода; (*з*) металлоуглеродный слой тригональных призм, перпендикулярный $[010]$

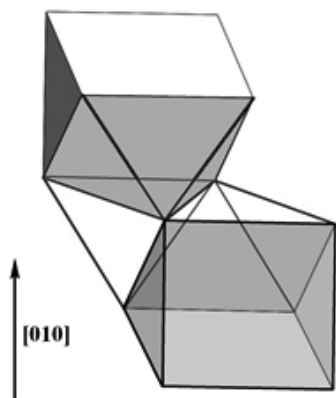


Рис.2.2. Схема объединения цепочек призм вдоль направления $[010]$. Полуоктаэдрические шапочки двух призм имеют общее ребро, призмы разных цепочек общих вершин не имеют

Объединение слоев вдоль периода $[010]$ показано на рис.2.2, и реализуется обобществлением наклонного ребра шапочек двух призм, лежащих в соседних слоя, механическая устойчивость этой связи обеспечивается возникающим при этом тетраэдром, имеющим общие грани с обеими шапочками. Заметим, что здесь объединение полуоктаэдрических шапочек по общим ребрам такое же, как объединение октаэдров по ребрам в ГЦК-упаковке.

Уже одного взгляда на рис. 2.1 достаточно, чтобы убедиться в полном отсутствии инструментов для описания связи структуры цементита со структурами аустенита и феррита, и тем более описаний их взаимных превращений. На этом кристаллографическое описание структуры цементита

с необходимостью, заканчивается, мы вынуждены искать другие способы описания структур.

2.1. КОМБИНАТОРНОЕ ОПИСАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ОБЪЕДИНЕНИЙ АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ

Парадокс описания кристаллической структуры, с помощью некристаллографических симметрий, заявленного в заголовке данной главы, кажущийся. В кристаллических структурах подавляющего числа металлов атомы (положительные ионы) находятся в вершинах трехмерно-периодических решеток Бравэ, и этот частный случай в течение многих десятилетий создает иллюзию полного описания данной структуры. Классическая кристаллография, основанная на пространственных (федоровских) группах описывает структуры кристаллических фаз лишь частично: они не отображают симметрию разбиения 3-мерного Евклидова пространства на полиэдры. Для описания структу-

ры необходимо знать координаты вершин полиэдров, но федоровские группы не устанавливают никакой связи координат вершин атомных полиэдров с симметрией кристалла. Пример: двумерно-периодическая структура с квадратной решеткой периода a , узлы этой решетки совпадают с центрами квадратов структуры со стороной $b < a$. Группа симметрии этой структуры не изменится при изменении величины b . Федоровская группа размножает определенное множество исходных точек (многогранник, стартовый кластер) только жесткими движениями, которые не зависят от симметрии стартового кластера (т.е., по определению, не учитывают эту симметрию). Если в приведенном двумерном примере в узел квадратной решетки вместо центра квадрата поместить центр правильного пятиугольника, то федоровская группа оказывается не способной полностью перечислить все элементы симметрии структуры (системы точек). Федоровская группа отображает только квадратную решетку, и лишь те плоскости симметрии пятиугольника, которые совместимы с квадратной решеткой (необходимую в данном случае поворотную ось 5-го порядка она отобразить не может).

Поэтому разные разбиения, т.е. разные структуры, могут иметь одну и ту же федоровскую группу. Например, структуры многих металлов с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) имеют пространственную группу $Fm\bar{3}m$, и такую же пространственную группу имеет карбид Cr_{23}C_6 (116 атомов на элементарную ячейку), и интерметаллид $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ (118 атомов на ячейку) [4].

Как сказано выше, кристаллическая структура цементита Fe_3C представляет собой собственный структурный тип $D0_{11}$. Но важнейшее в кристаллохимии понятие структурного типа до сих пор не имеет строгого определения, и описывается набором атрибутов: пространственная группа, правильная система точек, размеры и форма элементарной ячейки, химическая формула. Отсутствие строгого определения обусловлено, по крайней мере, двумя факторами: отсутствует связь значений стартовых координат правильной системы точек с самой пространственной группой; важнейший атрибут структурного типа - элементарная ячейка - выбирается бесконечным числом способов, что ограничивает возможности использования этого понятия для построения физических теорий явлений в кристаллах.

Не имея этого определения, мы не знаем, на какие фрагменты (кластеры или объединения кластеров) надо разбить кристаллические

структуры двух разных структурных типов, чтобы найти приемлемые с точки зрения эксперимента и теории структурные механизмы наблюдаемых явлений, в особенности превращения кристалла одного структурного типа в другой, или образования сростка кристаллов двух структурных типов. Можно привести еще пример неспособности кристаллографических групп адекватно описать структуру кристаллов: интерметаллиды Ti_2Ni и $Al_{10}V$ имеют одну и ту же пространственную группу $Fd3m$, но кубическая кристаллическая структура $Al_{10}V$ образована линейными цепочками икосаэдров вдоль $\langle 110 \rangle$, а в структуре Ti_2Ni икосаэдры объединены по четыре в кластер с общей тетраэдрической симметрией. С другой стороны, разные пространственные группы соответствуют сборке одинаковых кластеров: структуры фаз Th_6Mn_{23} (пр. гр. $Fm3m$) и $Al_{13}Cr_4Si_4$ (пр. гр. $F-43m$) также собраны из четверок икосаэдров, как и Ti_2Ni (пр. гр. $Fd3m$) [4].

Для описания превращений в сталях (и чугунах) с участием цемента надо найти общие закономерности в разбиении на строительные единицы структур цементита и его возможных партнеров по превращениям: расплава железо-углерод, аустенита с ГЦК-решеткой, феррита с ОЦК-решеткой, а также карбидов M_7C_3 и M_3C_2 . Последнее обусловлено тем, что указанные карбиды (обычно содержащие соответственно хром или марганец) вместе с цементитом участвуют в т.н. карбидных превращениях *in situ* $M_3C \leftrightarrow M_7C_3$ и $M_3C \leftrightarrow M_3C_2$, т.е. когда кристалл исходного карбида не растворяется, а превращается в другой карбид без изменения размеров и формы частицы (явно кооперативным образом). Такое карбидное превращение наблюдалось и без участия легирующих компонентов в двойной системе Fe-C: полученная напылением аморфная пленка состава $Fe_{75}C_{25}$ при нагреве испытывала цепочку превращений: аморфная фаза $Fe_{75}C_{25} \rightarrow Fe_7C_3 \rightarrow Fe_5C_2 \rightarrow Fe_3C$ [5, 6]. В последнем случае надо отметить, что исходная аморфная и конечная карбидная фазы имеют одинаковый химический состав, а промежуточные карбидные фазы по отношению к цементиту обогащены углеродом.

Для решения задачи о разбиении структур на полиэдры необходимо обратиться к основам кристаллографии. По умолчанию первичной в структуре считается бесконечная решетка, но тогда откуда при образовании кристалла 1001-ый атом знает, что ему надо занять трансляционно-эквивалентное положение по отношению к 1-му атому?

Это основное противоречие теоретической кристаллографии устранено лишь в 1976 году, когда была доказана локальная теорема

[7], которая утверждает, что трехмерно-периодическая структура - особый случай т.н. точечной системы Делоне. Эта последняя представляет собой систему точек, характеризующуюся двумя аксиомами: 1) расстояние от любой точки системы до ближайшей к ней точки системы не меньше некоторого фиксированного отрезка длины r ; 2) расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы не больше некоторого фиксированного отрезка длины R . Эти две аксиомы обеспечивают примерно равномерное распределение точек в пространстве. Точки (атомы) не налегают друг на друга (первая аксиома) и не разбегаются на слишком большие расстояния, т.е. среда является конденсированной (вторая аксиома). Возможна эквивалентная формулировка этих двух аксиом: в сфере радиуса r содержится не более одной точки системы, а в сфере радиуса R не менее одной точки. В рамках этой аксиоматики любая (r, R) -система характеризуется особыми конечными кластерами. Множество точек системы, лежащих внутри или на границе шара произвольного радиуса ρ с центром в точке A системы обладает точечной группой симметрии. При увеличении радиуса шара для любой точки A (r, R) -системы существует такое значение ρ , что точечная группа остается такой же и для всех точек системы внутри шара радиуса $\rho + 2R$ с центром в той же точке. Совокупность векторов, исходящих из точки A в каждую точку внутри шаров радиуса $\rho + 2R$ и ρ называют соответственно стабильным и предстабильным паучками (кластерами) точки A . В 2-мерном случае стабильный паучок ограничен окружностью радиуса $4R$. В трехмерном случае ρ не более $10R$ [8]. Для того, чтобы система Делоне стала кристаллом, необходимо и достаточно, чтобы все стабильные паучки совмещались жесткими движениями, и тогда данная система (кристалл) однозначно задается таким кластером. Другими словами, трехмерная периодичность возникает в результате объединения таких кластеров, но никак не наоборот (т.е. когда по умолчанию конечный кластер рассматривается как результат деления кристалла на части). В общем случае произвольной (r, R) -системы ее стабильные паучки могут оказаться разными (неконгруэнтными) для разных точек системы. Такая (r, R) -система не является кристаллом.

Согласно локальной теореме, 1-ый атом соединяется с 1001-ым цепочкой из таких особых кластеров, которая и обеспечивает трансляционную эквивалентность этих атомов. Звено цепочки меньше $2R$.

Наличие таких цепочек определяет возможность разбиения кристалла на линейные подструктуры.

Естественно, что эти цепочки кластеров соответствуют цепочкам химических связей. При замене безразмерных точек $(r; R)$ - системы атомами (ионами) расстояния от центральной точки стабильного паучка до других его точек будут соответствовать разным длинам разных химических связей, ответственных за образование кристалла [8]. Естественно, что природа химической связи (металлическая, ковалентная, ионная, водородная) для построения кристалла как особой системы Делоне значения не имеет.

Из локальной теоремы следует, что бесконечная трехмерно-периодическая структура является результатом взаимодействия кристаллохимически допустимых (энергетически выгодных) строительных единиц, например, координационных полиэдров.

Образование этих особых кластеров может быть результатом физического процесса поатомной конденсации из паровой или жидкой фазы. При поатомной конденсации четыре атома одной химической природы (одного радиуса) образуют правильный тетраэдр: минимальную часть трехмерного Евклидова пространства. Эта конструкция соответствует минимуму энергии межатомного взаимодействия, расположение атомов одинаково и каждый атом связан с остальными тремя равными непересекающимися отрезками.

Всякий полиэдр может быть разбит на тетраэдры, а всякий кристалл на линейные подструктуры (согласно локальной теореме). Поэтому для наиболее симметричного случая кристаллических структур, допускающих аппроксимацию цепочками правильных тетраэдров, можно предположить существование универсальной симметрично допустимой строительной единицы.

Самая симметричная фигура – сфера. Через ее центр проходит бесконечное число поворотных осей симметрии: сфера совмещается с собой при повороте относительно центра на любой угол. Все точечные группы, входящие в 230 пространственных (федоровских) групп являются подгруппами группы вращений сферы. Симметрия правильных полиэдров определяется разбиением сферы вершинами полиэдров на равные части, когда каждая часть одинаково окружена такими же соседними (правильное, или регулярное разбиение). Такими частями могут быть только треугольники, квадраты и пятиугольники. Правиль-

ного разбиения сферы на шестиугольники не существует, поэтому сферическая молекула фуллерена C_{60} представляет собой комбинацию 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Кристаллические металлы и ионные кристаллы являются упаковкой правильных тетраэдров, вершины которых заселены соответственно положительными ионами металлов или отрицательными ионами кислорода или галогенов. Но правильное разбиение сферы на треугольники не определяет объединений правильных тетраэдров. Октаэдр и икосаэдр являются объединениями соответственно 4 или 20 неправильных тетраэдров.

Число вершин V , граней F и ребер E разбиения замкнутой поверхности определяется характеристикой Эйлера χ и родом поверхности g через соотношение Эйлера: $\chi = V - E + F = 2(1-g)$. Сфера является частным случаем замкнутой поверхности рода $g=0$ с Эйлеровой характеристикой $\chi = 2 - 2g = 2$. На поверхностях другой Эйлеровой характеристики возможны правильные разбиения на шестиугольники ($g = 1$) и семиугольники ($g = 3$), невозможные на сфере. Род g можно трактовать как число ручек сферы, поверхность рода $g = 1$ является тором. Такое расширение возможных разбиений поверхностей другой Эйлеровой характеристики позволяет ожидать нахождения на таких поверхностях разбиений, соответствующих объединениям правильных тетраэдров.

Обращение к симметрии разбиения поверхности на шестиугольники возникла в связи с появлением в эксперименте таких графитовых (шестиугольных) сеток, как фуллерены и нанотрубки.

В общем виде разбиение тора на шестиугольники рассмотрено в теории правильных разбиений поверхностей. Группы симметрии этих разбиений (автоморфизмы допустимых перестановок вершин и самих шестиугольников) определяют также число правильных шестиугольников m , на которые можно разбить тор, число ребер такого разбиения будет равно $6m/2 = 3m$, число вершин $6m/3 = 2m$. Возможные значения $m = p^{2+p+1}$, где простое число p означает порядок поля Галуа [9]¹. Поле – замкнутое множество чисел, в котором введены законы сложения и умножения. Поле Галуа порядка p – это множество остатков от

¹ Э.Галуа создал теорию групп, решая задачу нахождения общего решения уравнения любой степени n в виде комбинаций постоянных коэффициентов уравнения. Разделом, близким теории групп, является комбинаторика, конструкции которой будут использованы в этой главе в дальнейшем (прим. авт.).

деления всех положительных целых чисел на p . Например, при $p = 2$ минимальное поле Галуа состоит из нуля и единицы – остатков от деления любого числа на 2. Поэтому при $p = 2$ тор разбивается на 7 шестиугольников (см. рис. 2.3 а); это разбиение имеет 14 вершин, 21 ребро ($14 \cdot 21 + 7 = 0$), и обладает группой симметрии из некристаллографического числа 42 элементов.

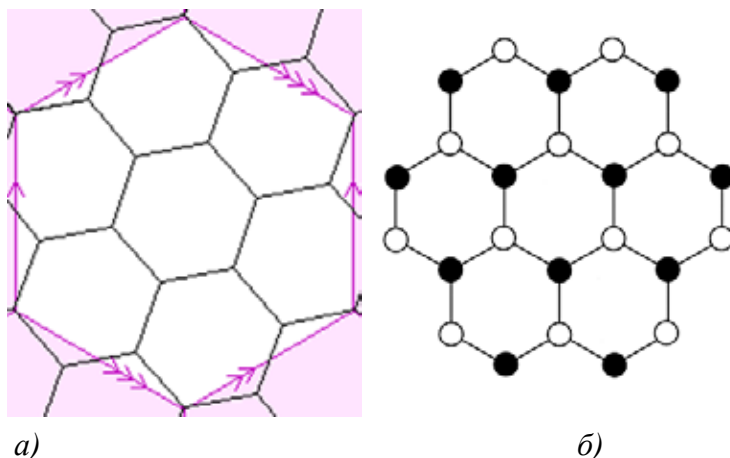


Рис. 2.3. Регулярное разбиение тора на семь шестиугольников, развернутое на плоскость. При склеивании краев разреза с идентичными символами получается тор. Разбиение имеет $6 \times 7 : 3 = 14$ вершин и $6 \times 7 : 2 = 21$ ребро. Группа перестановок шестиугольников имеет 42 элемента (а); раскраска чередующихся вершин в два цвета дает группу симметрии с $42 \times 4 = 168$ элементами (б)

Разбиение тора, которое мы использовали, особое. Это минимальное разбиение, когда каждый шестиугольник окружен по ребрам шестью шестиугольниками (в каждой вершине сходятся по 3 шестиугольника). По определению это Платоново тело, построенное из правильных гексагонов. На сфере это было невозможно, а на торе возможно. При раскраске вершин в 2 цвета (рис. 2.3 б) у этой конструкции есть группа симметрии перестановок (номеров вершин или шестиугольников) некристаллографического порядка $42 \cdot 4 = 168$ (т.н. проективная линейная группа $PSL(2, 7)$). Раскраска в два цвета имеет определенный геометрический смысл при образовании структур, что будет показано ниже. Число 168 гораздо меньше, чем $14!$ – число перестановок всех

14 вершин. Шестиугольники графита обусловлены направленностью химических связей отдельного атома углерода. Нас в первую очередь интересуют металлические структуры, когда валентные усилия единичного иона равномерно распределены по сфере. Поэтому нам нужно получить разбиение тора на треугольники. Для этого можно поставить в центре каждого шестиугольника точку, соединить эти точки кратчайшими линиями на поверхности (геодезическими линиями) и отбросить вершины исходных шестиугольников. Полученное правильное разбиение тора на треугольники называется дуальным по отношению к исходному, и поэтому имеет ту же группу симметрии $PSL(2,7)$. Дуальные разбиения поверхности имеют одинаковое число ребер, а число вершин одного равно числу граней другого. Взаимно дуальными являются также куб с октаэдром и икосаэдр с додекаэдром. Соответственно, в полученном нами правильном разбиении тора на треугольники имеется $7(=p^2+p+1)$ вершин и 14 треугольников, и каждая вершина, как и в тетраэдре, связана с шестью остальными равными непересекающимися отрезками.

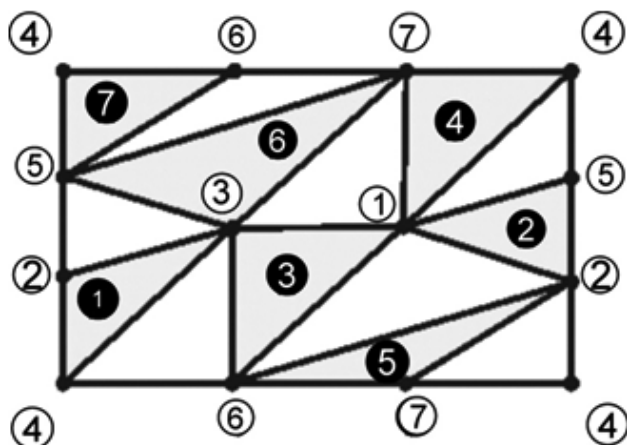


Рис. 2.4. Разбиение тора на 14 треугольников (триангуляция), развернутое на плоскость (дуаль к разбиению на шестиугольники на рис. 2.3). При склеивании краев разреза с идентичными символами получается тор. Белые вершины принадлежат затененному треугольнику с определенным черным номером. Каждое ребро – 2 белых вершины принадлежат только одному черному треугольнику

На рис.2.4 показана развертка триангулированной (разделенной на треугольники) поверхности тора семью равноотстоящими друг от друга точками (стороны прямоугольника – края двух разрезов тора). Затененные треугольники определяют все вершины разбиения тора. Каждой вершине разбиения присвоен номер. Номера присвоены и треугольникам (черные цифры). Разрез тора по малой окружности (точки 2,4,5) и выпрямление дает цилиндр, разрез которого по образующей (точки 4, 6, 7) дает показанный прямоугольник. Точки с одинаковыми номерами на разных сторонах разреза на торе тождественны.

Понятно, что номера вершин от 1 до 7 разбиты на тройки в соответствии с нумерацией вершин 14 треугольников. Поэтому разбиение 7 чисел на тройки перестает быть произвольным, оно определяется симметрией разбиения тора на треугольники. Для определения данного варианта нумерации вершин 14 треугольников достаточно выделить только 7 троек. Это похоже на разбиение обычной шахматной доски: нам достаточно определить вершины квадратов только одного цвета, тем самым определяются и вершины квадратов другого цвета. Показанное на рис.2.4 разбиение на 14 треугольников можно считать шахматной доской и, определив треугольники через один (т.е. взяв только 7 троек), мы определим все 14 треугольников. Любая пара из выделенных 7 треугольников (затененных) имеет лишь одну общую вершину, и каждая вершина принадлежит 3 выделенным треугольникам. В этом случае симметрии полученного разбиения определяются перестановкой троек чисел, выделенных из данных семи чисел при условии, что каждое число принадлежит трем тройкам, каждые две тройки имеют только одно общее число, и каждая пара чисел принадлежит только одной тройке.

Нумерацию вершин треугольного разбиения на рис.2.4 можно менять только в соответствии с перечисленными выше симметричными соотношениями. Если представить нумерацию вершин разбиения в виде таблицы кодировки номеров вершин (Табл. 2.1), то сразу станут видны перечисленные симметричные соотношения и возможные перестановки номеров. Каждый столбец таблицы соответствует номеру вершины («белая цифра») на рис.2.4, а в каждой строке затушеванные ячейки указывают номера вершин одного из 7 треугольников, номер которого («черная цифра») совпадает с номером строки. Затушеванная ячейка на пересечении столбца и строки указывает, что данная верши-

на, принадлежит (инцидентна) данному треугольнику, поэтому называется знаком инцидентности.

Таблица 2.1.

Таблица кодировки вершин разбиения тора на треугольники

	1	2	3	4	5	6	7
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

Из таблицы 2.1 очевидно, что любая вершина принадлежит трем треугольникам (в каждом столбце только три затушеванные ячейки), любые две строки пересекаются по одному столбцу (любые 2 треугольника имеют общую вершину); смене нумерации вершин соответствует перестановка столбцов. Таблица 2.1 построена по схеме разбиения тора (см. рис.2.3), но ее можно составить и без рисунка, поскольку такое разбиение семи символов на семь троек однозначно определяется минимальным полем Галуа порядка 2. Знаки таблицы 7x7 ставятся в соответствии с цепочками некоторых теорем конечных проективных геометрий [10], поскольку сама конструкция разбиения тора на 14 треугольников определяется одной из конструкций проективной (неевклидовой) геометрии. Проективная геометрия отличается от Евклидовой тем, что находящиеся в одной Евклидовой плоскости параллельные прямые пересекаются в одной точке, расположенной на бесконечно удаленной прямой¹. Конечные (содержащие конечное число точек) проективные геометрии (конструкции) обобщают обычные многоугольники и многогранники. Конструкция, содержащая конечное число точек $v = p^2 + p + 1$, и столько же прямых, где через каждую точку проходит $p + 1$

¹ Проективная геометрия возникла в 17-18 вв. как теория перспективы в живописи, решающая практическую задачу – изображения трехмерного пейзажа, портрета, натюрморта, - на двумерном холсте.

прямая, состоящая из $k = p+1$ точки, называется конечной проективной плоскостью $PG(2,p)$, где p – порядок поля Галуа.

Конструкция, соответствующая таблице 2.1, соответствует минимальному полю Галуа $p = 2$, поэтому называется минимальной конечной проективной плоскостью $PG(2,2)$. Соответственно она содержит $2^2+2+1 = 7$ точек и 7 прямых, через каждую точку проходит $2+1 = 3$ «прямых», состоящая из $k = 2+1 = 3$ точек. Всякие $p = 2$ точки принадлежат только одной «прямой». Слово «прямая» поставлено в кавычки, чтобы подчеркнуть: в ней только k точек, т.е. это набор точек, а непривычная сплошная прямая. Таблица 2.1, представленная выше как таблица инцидентности разбиения тора на треугольники, одновременно является таблицей инцидентности $PG(2,2)$. Столбцы, как и в разбиении тора, соответствуют «белым точкам» (вершинам треугольников), а строки «прямым». В данном случае «прямая» состоит из трех точек, замыкающихся в треугольник, имеющий «черный номер». Инцидентность (принадлежность) точки прямой определяется заполнением ячейки в этой таблице, пустая клетка означает отсутствие инцидентности. По таблице инцидентности проективной плоскости $PG(2,2)$ можно построить ее модель – граф инцидентности, т.е. фигуру, составленную из вершин и соединяющих их ребер. Чтобы различить «точки» и «прямые» проективной плоскости они принимаются за белые и черные вершины графа, а ребрами соединяют те, и только те пары из одной белой и одной черной точки, для которых в пересечении соответствующей строки и столбца содержится знак инцидентности, т.е. знак инцидентности в таблице соответствует ребру этот двухцветный (бихроматический) граф и был показан выше на рис. 2.3 б. Различение «точек» и «прямых», или номер вершин и номеров треугольников и составляет смысл введения двухцветной раскраски. Этот граф будет определять кластер некоторой структуры, симметрия кластера определится разбиением тора. На рис. 2.4 можно видеть, что каждая белая вершина принадлежит трем треугольникам, т.е. связана с тремя черными вершинами (номерах треугольников). Таким образом, граф инцидентности вершин и треугольников представляет собой бихроматический граф, в котором каждая белая вершина связана с тремя черными, и наоборот. Каждый треугольник – это «прямая» конечной проективной плоскости, состоящая из трех точек, поэтому данный граф представляет собой граф инцидентности $PG(2,2)$. $PG(2,2)$ представляет собой уже рассмотренное нами разбиение тора на 7 шестиугольников с 14 вершинами и 21 ребрами [9] при раскраске 14

вершин в 2 цвета (7 белых и 7 черных). Этот же граф соответствует разбиению тора на 14 треугольников, если в этом графе соединять только белые вершины. Тогда получим 7 треугольников с черной вершиной в центре, и 7 пустых треугольников. Центрированные треугольники соответствуют 7 затененным треугольникам на рис. 2.4, а пустые – 7 белым треугольникам на том же рисунке.

Пересечение параллельных прямых в одной точке невозможно в Евклидовом пространстве, поэтому для получения правил сборки структур в трехмерном Евклидовом пространстве от полученных разбиений тора надо перейти к разбиению сферы в Евклидовом пространстве. В топологии тор – это сфера с ручкой. Ручка при разбиении тора на треугольники представляется изогнутой трехгранной призмой, присоединенной к тору своими двумя треугольными гранями (рис. 2.5 а, б).

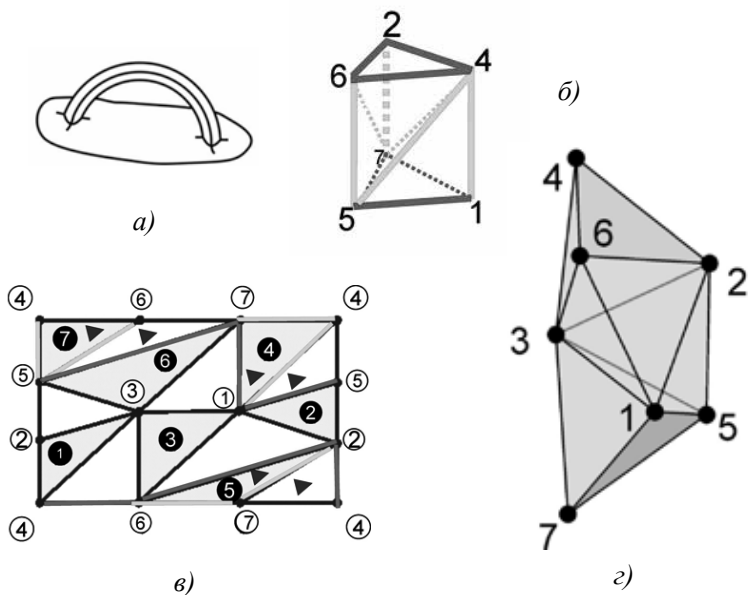


Рис.2.5. Переход от триангулированного тора к триангулированной сфере выполняется удалением «ручки», представляемой в виде изогнутой трехгранной призмы (а); При удалении «ручки» на поверхности сферы возникают треугольники 2-4-6 и 1-5-7 (основания призмы), а 6 боковых ребер призмы удаляются (б); на плоской развертке маленькими треугольными значками показаны отделяемые от тора треугольники (в); оставшиеся треугольники (затененные и белые) склеиваются в объединение четырех тетраэдров по граням –тетраблок (г).

Каждая боковая грань призмы разделена на 2 треугольника. Удаление ручки означает удаление шести треугольников на боковых гранях призмы, и добавление к поверхности двух треугольных оснований призмы. Тогда, оторвав ручку, имевшую 6 ребер, получим сферу. От регулярного семивершинного разбиения тора на 14 треугольников с 21 ребром перейдем к особому нерегулярному семивершинному разбиению сферы на $14-6+2 = 10$ треугольников с $21-6 = 15$ ребрами. Нерегулярное разбиение потому, что в вершинах сходится неодинаковое число треугольников. Особенность этого разбиения сферы в том, что оно получено из разбиения тора. При этом выполняются соотношения Эйлера, связывающие числа вершин, ребер и граней разбиений: $7-21+14 = 0$ для тора и $7-15+10 = 2$ для сферы. Но это разбиение особое, т.к. получено из особого разбиения тора (т.е. Платонова тела на торе). На развертке тора (рис. 2.5 в) удаляемые с ручкой треугольники обозначены треугольными значками. При склейке оставшихся 10 треугольников получается объединение по граням 4 тетраэдров с общей вершиной (тетраблок, рис. 2.5 г). У него 7 вершин, 15 ребер и 10 треугольных граней, центральная вершина 3 принадлежит всем четырем тетраэдрам. Легко видеть, что именно с этого 7-вершинника начинается разнообразие структур, т.к. объединения по граням двух или трех тетраэдров возможны только одним способом. Семивершинное объединение тетраэдров, как показывает рис. 2.6 может быть левым, правым или дискообразным.

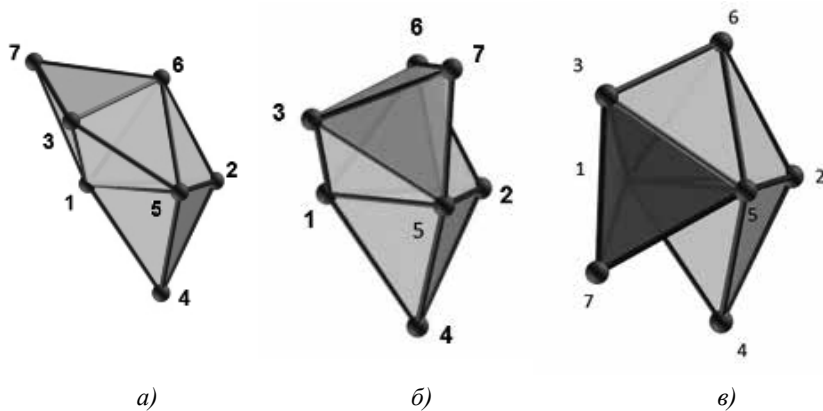


Рис.2.6. Три варианта тетраблока: левый (а), правый (б) и дискообразный (в).

Переход от тора к сфере соответствует выделению локально Евклидовой подконфигурации конечной проективной плоскости $PG(2,2)$, эта часть неевклидовой геометрии может быть вложена в Евклидову, и поэтому может быть использована для описания реальных структур в Евклидовом пространстве.

Появление некристаллографического числа семь в этой минимальной структурной единице обусловлено исходной группой симметрии разбиения тора на треугольники $PSL(2,7)$. Этой же симметрией группы $PSL(2,7)$ обладает уникальное разбиение минимальной части гиперболической плоскости (плоскости Лобачевского) на семиугольники, сходящиеся по три в одной вершине, при окружении каждого семиугольника семью другими (рис. 2.7 а). Эта часть имеет 56 вершин, 24 семиугольника, 84 ребра [11]. Соответственно, склейка краев данной минимальной части дает поверхность рода $2 - 2g = 4$, т. е. сферу с тремя ручками (рис. 2.7 б).

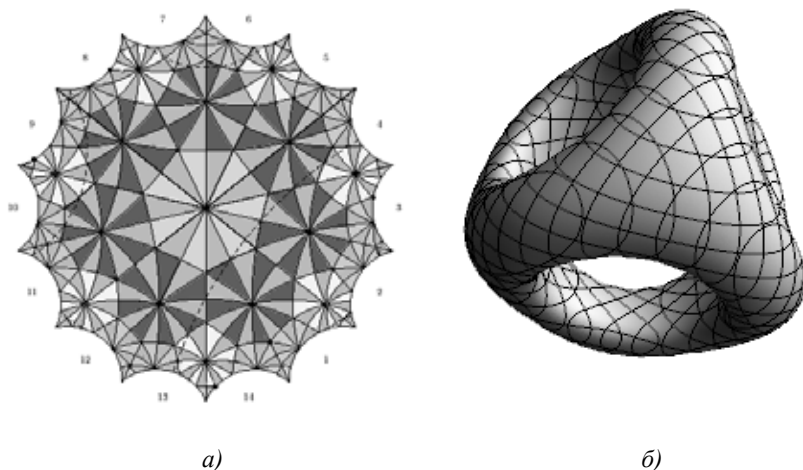


Рис. 2.7 Группа Галуа $PSL(2,7)$ описывает регулярное разбиение конечного куска гиперболической плоскости Лобачевского на 24 семиугольника с $24 \times 7 : 3 = 56$ вершинами и $24 \times 7 : 2 = 84$ ребрами (а); склеивание краев дает сферу с 3 ручками, поскольку Эйлерова характеристика поверхности $2 - 2 \times (\text{число ручек}) = 56 - 84 + 24 = -4$ (б)

Одинаковая симметрия разбиения тора на 7 шестиугольников и части гиперболической плоскости на 24 семиугольника определяет

уникальность и 7-вершинного тетраблока, и его универсальность в качестве общей структурной единицы конденсированных (кристаллических и некристаллических) фаз, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Благодаря их одинаковой группе симметрии, тетраблок вкладывается и в разбиение тора, и в 56-вершинное разбиение части плоскости Лобачевского. Вложение тетраблока в 56-вершинное разбиение части плоскости Лобачевского обеспечивает существование симметричных, а не произвольных правил объединения 7-вершинников, т.е. образования упорядоченных структур. Любая цепь из правильных тетраэдров может быть собрана из тетраблоков [12]. Таким образом, именно минимальность поля Галуа, определяющего минимальность $PG(2,2)$, позволяет математически обосновать выбор семи-вершинного объединения четырех правильных тетраэдров в качестве строительной единицы, определяющей особый класс тетраэдрических (металлоподобных) структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров.

Можно утверждать, что структуры, допускающие аппроксимацию цепочками тетраблоков, составляют особый класс структур конденсированных фаз, подобно тому, как наличие трехмерно-периодической бесконечной решетки выделяет кристаллы как особый класс структур.

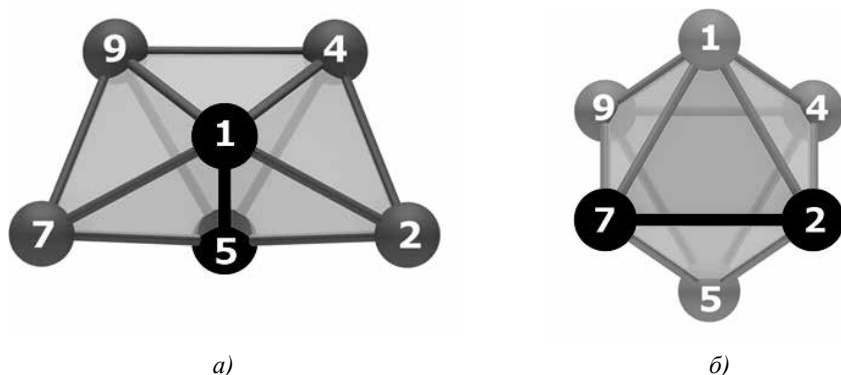


Рис.2.8. Переброска короткой диагонали ромба 1-5 в объединении трех тетраэдров по граням трансформирует объединение в октаэдр с короткой диагональю ромба 2-7

В качестве элементарного акта полиморфного превращения рассматривается переброска общего ребра в объединении трех правиль-

ных тетраэдров, переводящее этот тетраэдрический кластер в правильный октаэдр (рис. 2.8) [13]². Показанное на этом рисунке преобразование не является жестким движением, сохраняющим расстояния между точками, а представляет собой дробно-линейное преобразование. В общем случае дробно-линейное преобразование $f(z)=(az+b)/(cz+d)$ эквивалентно произведению: трансляции на d/c , инверсии $(1/z)$, вращению с дилатацией (растяжением-сжатием), трансляции на a/c

$$f(z)=(az+b)/(cz+d)=(z+d/c) (1/z) ((bc-ad)z/c^2) (z+a/c),$$

где z - комплексная переменная, a, b, c, d – целые числа, $ad - bc \neq 0$. Если до переброски диагонали вершины ромба соответствовали точкам z_1, z_2, z_3, z_4 , то после переброски они соответствуют точкам w_1, w_2, w_3, w_4 таким, что:

$$(z_1 - z_3)(z_2 - z_4)/(z_2 - z_3)(z_1 - z_4) = (w_1 - w_3)(w_2 - w_4)/(w_2 - w_3)(w_1 - w_4).$$

Преброска диагонали удовлетворяет приведенному двойному соотношению, так как двойное соотношение инвариантно относительно дробно-линейного преобразования. Показанное дробно-линейное преобразование является одним из видов преобразования в гиперболической плоскости Лобачевского [14]³. Преобразование трех тетраэдров в октаэдр и образование поперечных связей между цепочками обеспечат описание трехмерно-периодических структур, а также их взаимные превращения.

Прежде, чем перейти к описанию «некристаллографических» особенностей кристаллической структуры цементита и «некристаллографических» симметрий его превращений, сделаем несколько замечаний по поводу «некристаллографичности» нашего подхода. Мы считаем прилагательное «некристаллографический» в данном контексте временным. Мы рассмотрели симметрию разбиений тора на шестиу-

² Впервые такое преобразование описал Фуллер в качестве одного из механизмов вращения планет вокруг Солнца: R. Buckminster Fuller. Synergetics 2: Further Explorations In The Geometry Of Thinking: In collaboration with E.J. Applewhite. Macmillan Publishing Company, Inc., New York City, New York 1979. 592 p.

³ В отличие от Евклидовой плоскости, в гиперболической плоскости через точку, не лежащую на данной прямой, проходят, по крайней мере, две прямые, лежащие с данной прямой в одной плоскости и не пересекающие её (см. [Ефимов Н.В. Высшая геометрия, М.: Наука, 1978. 576 с.]). Вращение в Евклидовой плоскости длину вектора не меняет.

гольники и треугольники как действие группы перестановок вершин и граней $PSL(2,7)$. Но эта «некристаллографическая» группа не отделена непроходимой пропастью от «кристаллографических» групп. Убедиться в этом можно, рассмотрев тетраэдр как 4-вершинный комбинаторный объект (см. [15]). Множество v вершин тетраэдра разбивается на подмножества (блоки) из $k = 3$ вершин каждой грани, и каждые две вершины одного ребра ($t = 2$) принадлежат двум граням ($\lambda = 2$). Этот комбинаторный объект представляет собой частный случай особой конструкции комбинаторики, называемой t -(v, k, λ)-схемой блочного дизайна, т.е. множество v элементов, разделенное на подмножества (блоки) из k элементов в каждом. Разделение выполняется так, что каждый набор из t элементов содержится точно в λ блоках [16, 17]⁴. Частный случай блочного дизайна с $t = \lambda = 2$ называют геометрией биплоскости, или просто биплоскостью. Число элементов (вершин) биплоскости определяется по формуле $v = 1 + k(k-1)/2$ [18]. При $k = 3, 4, 5$ биплоскости составляют особое подмножество с $v = 4, 7$ или 11 , т.е. тетраэдр является геометрической интерпретацией первого члена ($k = 3$) короткой серии биплоскостей. В терминах комбинаторики тетраэдр рассматривается как биплоскость 2 -($4, 3, 2$), а его точечная симметрия отображается таблицей инцидентности (принадлежности) биплоскости 2 -($4, 3, 2$) (Табл.2.2), где номер строки равен номеру грани, номер столбца равен номеру вершины. Любые две строки пересекаются по двум столбцам. Таблица инцидентности допускает перестановку любых двух столбцов или строк, эти перестановки и отображают симметрию поворотов тетраэдра.

Таблица 2.2.

Таблица инцидентности биплоскости 2 -($4, 3, 2$)

	1	2	3	4
1				
2				
3				
4				

⁴Этот раздел комбинаторики широко применяется в криптографии, дешифровке и восстановлении поврежденных текстов. Тогда v может означать количество букв в алфавите, k –длину слова.

Галуа доказал, что существует особая серия из четырех конечных групп $PSL(2, p)$, $p=3, 7, 11$ и 5 [17]. При $p=3$ и 5 это группы вращений тетраэдра и икосаэдра, при $p=7$ и 11 - это подгруппы группы движений гиперболической плоскости из 168 и 660 элементов, которые являются группами автоморфизмов $2-(7, 4, 2)$ и $2-(11, 5, 2)$. Описанная выше группа $PSL(2, 7)$ порядка 168 в качестве подгруппы содержит и группу $168:7=24$ вращений куба. Кристаллографическая группа вращений куба видит у этого полиэдра лишь 24 элемента симметрии. С учетом всех перестановок вершин куба число элементов в группе перестановок будет $8!=40320$, что нереально для анализа. Таким образом, группа $PSL(2, 7)$ порядка 168 позволяет проводить поиск дополнительных по отношению к кристаллографической группе куба симметрий в доступном реальному анализу множестве 168 элементов. Поскольку октаэдр и додекаэдр имеют ту же точечную группу, что и дуальные к ним куб и икосаэдр, видим, что группы вращений всех трехмерных Платоновых тел охватываются серией групп Галуа $PSL(2, p)$, по определению называемых «некристаллографическими». Таблица 2.3 представляет собой таблицу инцидентности биплоскости $2-(7, 4, 2)$. Пустые клетки этой таблицы однозначно определяют таблицу инцидентности т.н. дополняющей (комплементарной) блок схемы $2-(7, 3, 1)$, тождественной таблице 2.1, т.е. таблице инцидентности минимальной конечной проективной плоскости $PG(2, 2)$, отображающей разбиение тора на 14 треугольников. Здесь дополнение имеет примерно тот же смысл, как дополнение белыми квадратами черных квадратов шахматной доски до получения сплошной плоскости, разбитой на квадраты.

Таблица 2.3.

Таблица инцидентности биплоскости $2-(7, 4, 2)$

	1	2	3	4	5	6	7
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

Мы видим, что указанный ряд групп $PSL(2,p)$ составляет единую систему с кристаллографическими точечными группами, и описывает симметрию не только тетраэдра, но и объединения четырех тетраэдров с 7 вершинами. В работе [13] было показано, что биплоскость 2-(11,5,2) и ее группа симметрии $PSL(2,11)$ описывает 11-вершинное объединение двух тетраблоков по общей грани (поскольку $7+7-3 = 11$, см. рис. 2.9). Эта же группа описывает и симметрично допустимые трансформации 11 – вершинного тетраэдрического объединения, элементарным актом этих трансформаций является переброска диагонали в ромбе (рис. 2.8). В работе [13] показано, что трансформации 11-атомного тетраэдрического кластера описывают взаимные трансформации основных металлических структур (ГЦК, ОЦК, ГПУ), образование дефекта упаковки в ГЦК-структуре, а также образование из этих структур 9-вершинной трехшапочной тригональной призмы (полиэдра Бернала), являющейся местом размещения атомов углерода в кристаллической структуре цемента. Группа $PSL(2,11)$ впервые была использована в работах [19, 20] для описания симметрии строения молекулы фуллерена C_{60} . По существу, при дальнейшей работе с 9-вершинной трехшапочной тригональной призмой – основной в структурной единице цемента, мы используем некристаллографический симметричный аппарат [13].

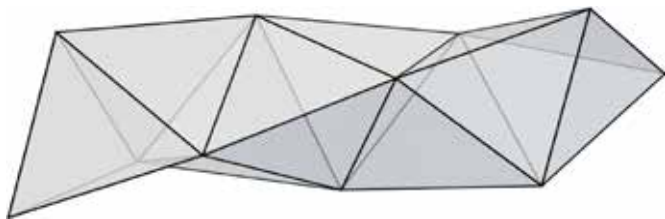


Рис. 2.9 11-вершинное объединение 2-х тетраблоков по общей грани порождает иррациональную тетраэдрическую спираль (без повторяемости позиций атомов вдоль оси спирали)

2.2 . СИММЕТРИЙНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА

Кластеры, входящие в кристаллическую структуру цемента, и способы их объединения, обеспечивают его выделение из жидкости в качестве первичного кристалла при ускоренном охлаждении железо-

углеродистого расплава, участие в качестве партнера в эвтектической и эвтектоидной реакциях при распаде соответственно ГЦК- и ОЦК-модификаций твердых растворов углерода в железа, выделение в качестве избыточной фазы при превышении предела растворимости углерода в указанных модификациях железа. При обычных давлениях цементит является метастабильной фазой в твердом состоянии. Согласно многочисленным дифракционным экспериментам при содержании углерода более 2 вес.% в расплаве железо-углерод преобладают т.н. цементито-подобные конфигурации (в отличие от ГЦК-подобных конфигураций, если углерода в расплаве меньше [21]). Поскольку цементит выделяется именно при ускоренном затвердевании, авторы [22] заключили, что в расплаве цементитоподобные конфигурации (кластеры) являются стабильными. Скорее всего, этими цементитоподобными кластерами являются трехшапочные тригональные призмы, содержащие углерод), показанные на рис. 2.1, или какие-то их объединения.

Показанная выше на рис. 2.9 тетраэдрическая спираль, составленная из тетраблоков, была положена в основу т.н. полимерной модели строения металлических расплавов и стекол [15], иначе не удастся объяснить высокую экспериментальную плотность упаковки металлических жидкостей и стекол (71-74%). Было показано [23], что координаты n -ой вершины V_n спирали из тетраблоков с единичным ребром тетраэдра можно вычислить по формуле

$$V_n = \sqrt{0.27} (\cos(n\Theta), \sin(n\Theta), n/\sqrt{2.7}), n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1),$$

где $\Theta = \arccos(-2/3) = 131.81\dots^\circ$. Спираль иррациональна в силу иррациональности Θ , поэтому представляет собой пример одномерного



Рис.2.10. Все вершины ГЦК-упаковки распределяются между непересекающимися спиралями из октаэдров с осью 4_1 .

Переброска диагоналей (рис.2.8) трансформирует эту спираль в тетраэдрическую (рис.2.9) и обратно

некристаллографического дальнего порядка (поскольку позиции всех вершин известны). Плотность упаковки в изолированном правильном тетраэдре составляет 88,8%, что и объясняет высокую плотность упаковки металлических жидкостей. Сама жидкотекучесть упаковки спиралей обусловлена Эйлеровой механической неустойчивостью длинного стержня.

Выполнение реконструкции каждого трех тетраэдров вдоль оси цепочки в октаэдр способно трансформировать тетраэдрическую спираль в октаэдрическую (рис. 2.10). В монографии [24], было показано, что в кристаллической структуре анатаза (TiO_2) ионы Ti заселяют центры кислородных октаэдров ГЦК-упаковки, принадлежащим только таким спиральям. Такие непересекающиеся спирали охватывают все вершины ГЦК-упаковки, что и было использовано нами [25] для объяснения образования сростка кристаллов шпинели и сульфида марганца в сталях.

Описанная выше переброска ребра в объединении тетраэдров (рис. 2.8) может обеспечить преобразование октаэдрической пустоты в трехшапочную тригональную призму (рис.2.11).

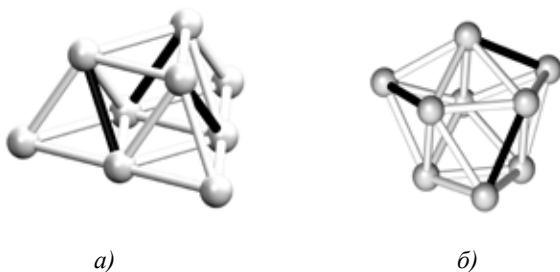


Рис.2.11. Фрагмент ГЦК-упаковки (а) из октаэдра и трех тетраэдров переброшкой выделенных (темных) ребер трансформируется в 9-вершинную призму цементита (б)

Показанная на этом рисунке реконструкция полиэдров в системе железо-углерод сопровождается изменением положения углерода внутри металлических кластеров. В работе [26] впервые было отмечено, что в упаковке тетраэдров любой пустой тетраэдр атомов железа может быть замещен центрированным тетраэдром из пяти атомов углерода, т.е. фрагментом кристаллической структуры кубического алмаза (рис. 2.12).

Это обусловлено приближительным равенством периодов решетки аустенита (355,5 пм без углерода) и алмаза (355,6 пм). Реконструкция кластера на рис.2.11 сопровождается распадом углеродного алмазного тетраэдра, один из атомов углерода остается в объеме призмы. Собственно, замещение железного тетраэдра углеродным - наиболее вероятный способ растворения углерода в ГЦК-модификации железа, т.к. отношение радиусов атомов углерода и железа составляет 0,62, а радиус октаэдрической поры составляет лишь 0,41 радиуса атома железа⁵. В тригональной призме места для углерода достаточно, поэтому она и образует основную структурную строительную единицу цементита. Соответственно тетраэдрический стержень расплава (рис. 2.9) еще в жидком состоянии может быть преобразован в спиральную цепочку 9-вершинных тригональных призм (рис. 2.13).

Образование цепочки 9-вершинных тригональных призм уже в жидкой фазе обязательно сопровождается перераспределением атомов углерода. Не содержащие углерода полиэдры атомов железа

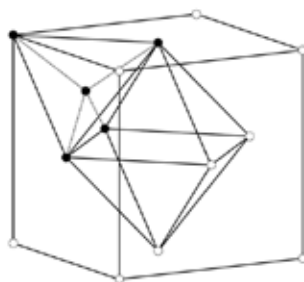


Рис. 2.12. Размещение алмазного централизованного тетраэдра углерода (черные кружки) в элементарной ГЦК ячейке аустенита

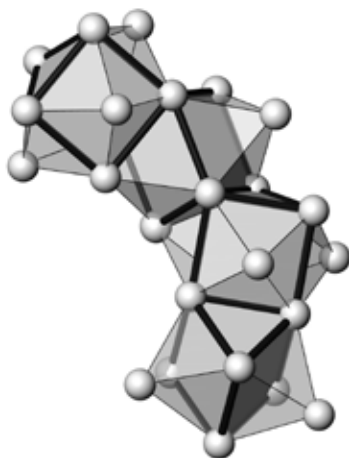


Рис.2.13. Спиральная цепочка 9-вершинных призм, сформированная в жидкости из тетраэдрической спирали. Каждые два 9-вершинника объединены между собой, как в структуре твердого кристаллического цементита

⁵ Метод ЯГР видит в аустените существование гантельных пар атомов углерода вдоль $\langle 110 \rangle$ [27], что можно рассматривать в качестве доказательства описанного здесь замещения тетраэдров.

образуют вокруг этой углерод-содержащей спирали спираль из тетраэдров (рис. 2.9) или октаэдров (рис. 2.10). Такая двойная спираль по единому механизму переброски диагоналей в ходе затвердевания трансформируется сразу в два кристалла - карбида железа Fe_3C и ГЦК-железа (аустенита), т.е. в то, что называется эвтектической смесью. На рис. 2.14 *а* можно видеть систему параллельных 60-градусных ромбоэдров, входящих в качестве строительных элементов в структуру карбида Fe_3C . Таких систем ромбоэдров в структуре цементита две (рис. 2.14 *б*). Мы видим, что в структуре этого карбида сохраняется примитивная ячейка ГЦК-структуры, т.е. сама кристаллическая структура карбида Fe_3C содержит в себе «след» сопряженного роста карбида и металла (сростка) при охлаждении, или «зародыш» будущего эвтектического или эвтектоидного распада при нагреве.

Показанными на рис. 2.8 и 2.11 трансформациями цепочка на рис. 2.13 может быть возвращена в универсальную цепочку тетраблочков расплава на рис. 2.9.

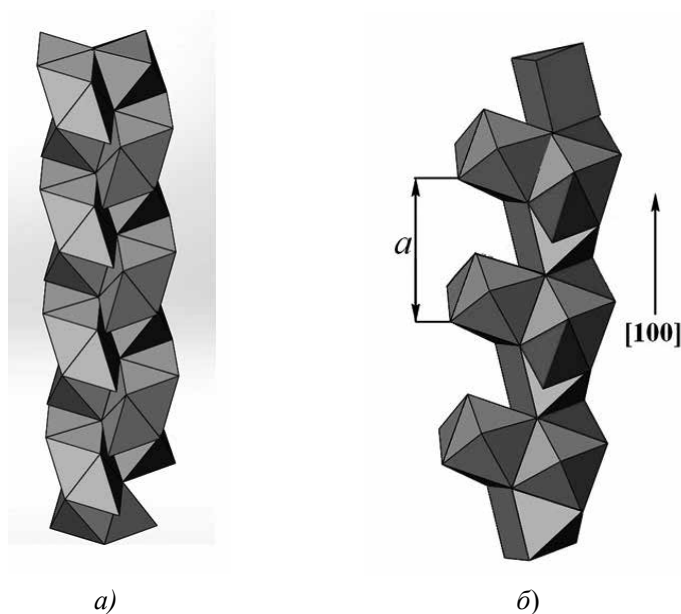


Рис.2.14. Размещение цепочек ромбоэдров ГЦК-решетки в кристаллической структуре цементита (*а*); поворот цепочки вокруг $[100]$ демонстрирует две равнонаклоненные цепочки ромбоэдров (*б*)

2.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ С УЧАСТИЕМ ЦЕМЕНТИТА

Показанные на рис.2.8 и 2.11 реконструкции позволяют описать взаимные превращения аустенит-цементит. Согласно локальной теореме, кристалл определяется цепочками стабильных паучков -особых кластеров, поэтому для нахождения механизма образования цементита Fe_3C из аустенита нужно выбрать определенный стержень из первых координационных сфер и выполнить в нем необходимые реконструкции. ГЦК-решетка разбивается на центрированные кубооктаэдры и пустые октаэдры, и в ней могут быть выделены 2 типа стержней: 1) из кубооктаэдров, граничащих по квадратным граням вдоль $\langle 100 \rangle$; 2) из чередующихся кубооктаэдров и октаэдров вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Во втором случае соседние полиэдры объединены по общим треугольным граням и октаэдр в таком стержне не имеет собственных вершин. Иными словами, все кубооктаэдры объединены в один стержень, но отсутствие общих вершин позволяет трансформировать каждый кубооктаэдр независимо. Поэтому именно второй стержень (вдоль $\langle 111 \rangle$) выбирается для описания превращения аустенита в цементит с учетом размещения атомов углерода.

В этом стержне часть кубооктаэдров центрирована атомом углерода, поскольку один из металлических (железных) тетраэдров замещен центрированным алмазным тетраэдром из атомов углерода, (см. выше, рис. 2.12). Коэффициент термического расширения алмаза примерно в три раза меньше коэффициента термического расширения железа, поэтому механическое равновесие пространственной металло-углеродной сетки при охлаждении нарушается из-за разницы удлинений межатомных связей. Эта разница инициирует трансформацию кубооктаэдра в икосаэдр⁶ (см. рис. 2.15), а икосаэдр в свою очередь реконструируется в объединение октаэдра с тригональной призмой с тремя полуоктаэдрическими шапочками (Рис. 2.16). Реконструкция полиэдров в тригональные призмы может распространяться вдоль цепочки $\langle 111 \rangle$ подобно волне, вновь образованные октаэдры также реконструируются в тригональные призмы вращением треугольных граней на 60 градусов. Таким образом, образуется колонка

⁶ Это преобразование в геометрии давно известно, и выполняется синхронным вращением восьми треугольных граней кубооктаэдра на 22.22 градуса. Впервые использовано для описания полиморфного ГЦК-ОЦК превращения в железе в работах [28, 29].

тригональных призм с общими треугольными гранями. Призматическая конфигурация атомов железа стабилизируется углеродом. Объединение таких стержней приводит к образованию слоя (Рис. 2.17). Объединение (по граням полиэдров) полученного слоя с ГЦК достигается при его размещении по плоскости $\{113\}$ ГЦК, которая в данной конфигурации является плоскостью двойникования. Образование данного слоя двойникования является первой общей стадией образования цементита из аустенита. Этот двойниковый слой является стоком для атомов углерода из соседних атомных слоев. Тригональные призмы в этом двойниковом слое объединены по общим треугольным граням, чего нет в структуре цементита.

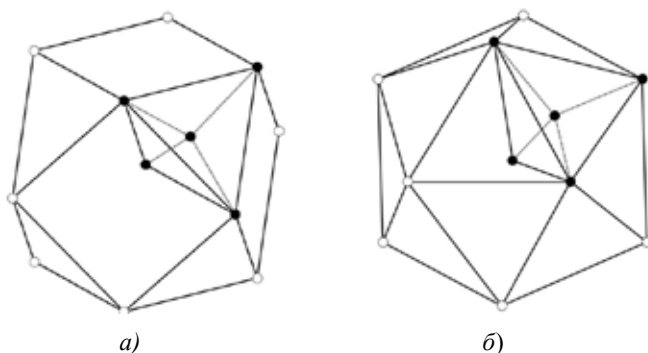


Рис. 2.15. Кубооктаэдр ГЦК структуры аустенита с замещением металлического тетраэдра углеродным (а). Синхронный разворот треугольных граней тетраэдров вокруг направлений $\langle 111 \rangle$ трансформирует кубооктаэдр в икосаэдр (б)

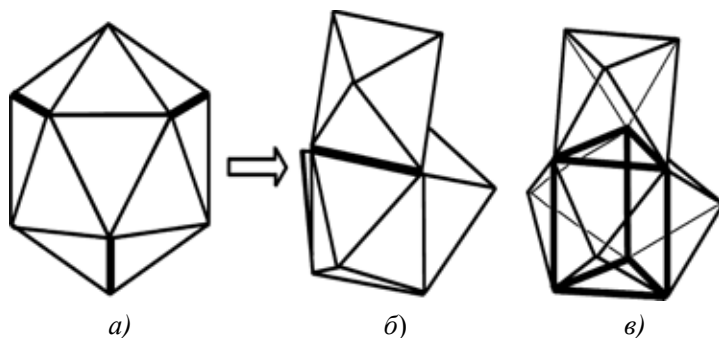


Рис. 2.16. (а) Переброска трех ребер икосаэдра, объединенных 3-осью (выделены) трансформирует кластер в объединение 9-вершинной призмы и октаэдра (б).

Вид (в) показывает конечный кластер с прозрачными гранями

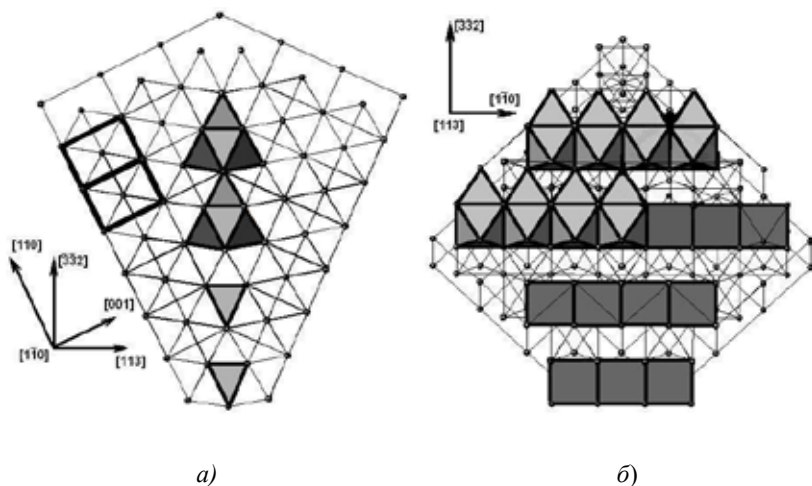


Рис. 2.17. Двойник $\{113\}$ в ГЦК-упаковке дает колонну (стержень) тригональных призм, пригодных для размещения углерода: (а) вид вдоль $\langle 110 \rangle$; (б) вид в плоскости двойникования $\langle 113 \rangle$.

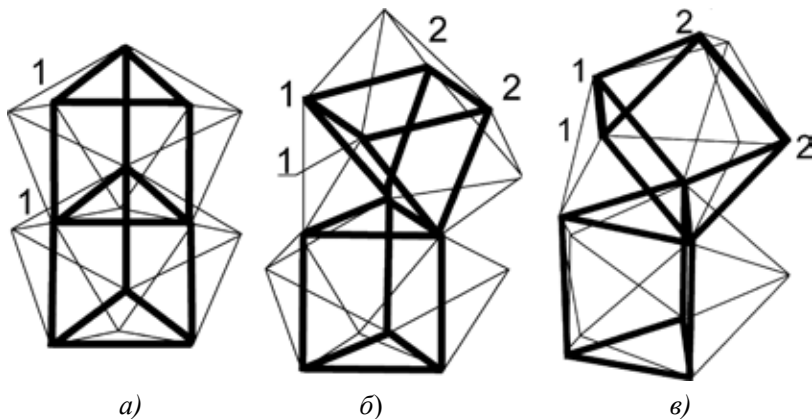


Рис.2.18. Преобразование двойникового слоя $\{113\}$ в объединение тригональных призм, характерное для цементита, выполняется последовательной переборкой ребра 1-1 и ребра 2-2.

Показанная на рис. 2.18 последовательная переборка двух ребер порождает объединение двух тригональных трехшпичных призм во

фрагмент цементита. Указанный механизм получения цементита из аустенита через стадию двойникового соответствует ориентационному соотношению между одним из компонентов двойника аустенита и цементитом, обнаруженному экспериментально И.Л. Яковлевой и др. в процессе превращения аустенита-перлит [30]. Оказалось, что между тремя фазами, включающими вместо аустенита его двойниковый вариант, выполняются (с учетом двойникового аустенита) следующие соотношения:

$$: [010]_C \parallel \langle 111 \rangle_{\text{BCC}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{twFCC}}; \{103\}_C \parallel \{110\}_{\text{BCC}} \parallel \{111\}_{\text{twFCC}}.$$

Здесь индекс tw означает ориентацию двойника аустенита $\{111\}$, поскольку аустенит, образовавшийся из перлита, по данным этой работы всегда двойникован по $\{111\}$. Между цементитом и ферритом выполняются ориентационные соотношения Багаряцкого.

Экспериментальный факт двойникового аустенита также можно объяснить в рамках предложенной модели образования аустенита из цементита через двойникование аустенита по $\{113\}$. В показанном на рис.2.17 стержне из тригональных призм некоторые стержни могут оказаться пустыми (не хватило атомов углерода), поэтому они будут механически нестабильны (связи металл-углерод играют роль ребер жесткости всей конструкции). Они могут трансформироваться в более симметричную, поэтому в механически более стабильную конструкцию, как это показано на рис.2.19. Переброска трех вертикальных ребер призмы обеспечивает получение конфигурации из двух октаэдров с общей гранью, т.е. дефекта упаковки по $\{111\}$.

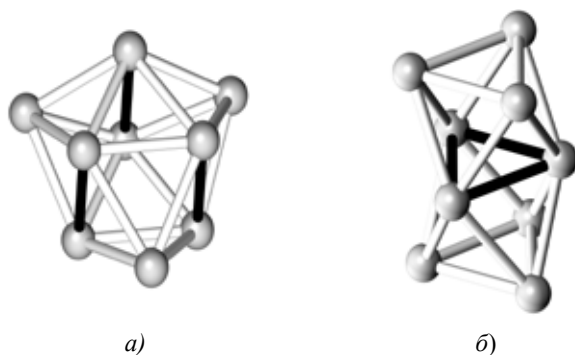


Рис.2.19. Механизм двойникового аустенита по $\{111\}$ при превращении перлит-аустенит. Пустая 9-вершинная призма (*a*) механически нестабильна, переброска трех вертикальных (темных) ребер призмы переводит ее в объединение октаэдров по граням (*б*), характерное для ГП-упаковки

Связь дефекта упаковки со структурными единицами цементита была предсказана в работе Hyde [31]. Здесь было рассмотрено порождение некоторых структурных типов с помощью химического двойникования – операции введения в плотноупакованную структуру двойника (плоскости зеркального отражения) $\{11\bar{2}l\}$ в гексагональной установке, где индекс l соответствует числу плотноупакованных слоев в периоде идентичности вдоль оси «с». Соответственно это будет плоскость $\{11\bar{2}\}$ в гексагональной плотной упаковке и $\{113\}$ в ГЦК упаковке. Результатом такой операции отражения является появление нового типа межузельных пустот – тригональной призмы. В частности, в этой работе было показано, что периодическое двойникование ГП упаковки по $\{11\bar{2}2\}$ порождает структуру цементита Fe_3C . Непосредственным геометрическим построением нетрудно убедиться, что слой двойника по $\{11\bar{2}2\}$ ГП упаковки совпадает со слоем призм, показанным на рис.2.1 в, г (перпендикулярным $[010]$ цементита). Преобразование двух октаэдров с общей гранью, характерное для ГП-упаковки, в тригональную призму проблем не представляет (рис. 2.19). Однако, если выполнять этот процесс через один треугольник вдоль выбранного стержня октаэдров, получится вертикальный стержень призм, совпадающий со стержнем на рис.2.17 для двойника $\{113\}$ в ГЦК, но не карбид Fe_3C .

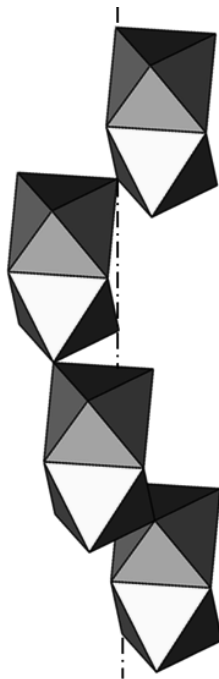


Рис.2.20. В ГП-упаковке выделяется спираль из спаренных октаэдров, аналогичная октаэдрической спирали на рис. 2.10. Реконструкция, обратная показанной на рис. 2.19 (переброска всех ребер общей треугольной грани), порождает цепочки 9-вершинных цементитных призм, уложенных в слой, показанный на рис.2.1 г

Двойниковый слой (112) ГП-упаковки (рис.2.1а) получается, если переброску ребер общего треугольника выполнять для последовательности спирали из октаэдров, характерной для гексагональной структуры корунда Al_2O_3 [24], и показанной на рис.2.20.

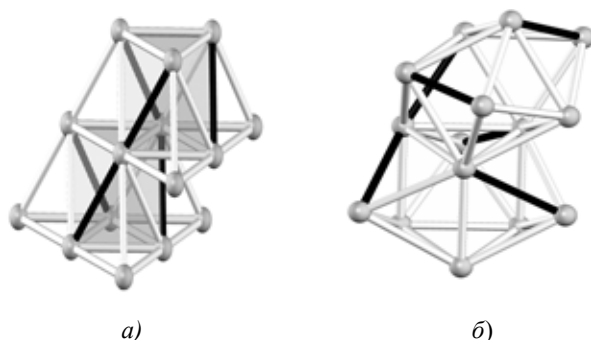


Рис. 2.21. (а) Переброска ребер 9-вершинного фрагмента ГЦК упаковки (как на рис. 2.11), выполняемая для двух таких фрагментов, образующих спираль октаэдров на рис. 2.10, преобразует ГЦК-упаковку во фрагмент упаковки 9-вершинных призм, характерный для цементита (б). Этот механизм приводит к ориентационному соотношению Томсона между цементитом и аустенитом.

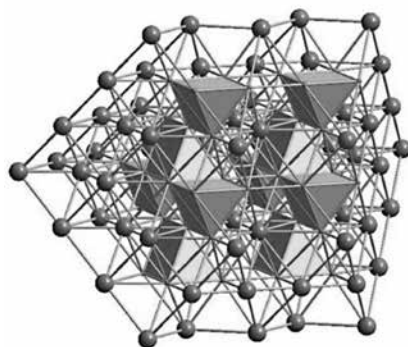


Рис.2.22. Многократное двойникование ОЦК-структуры по {112} порождает размещение 9-вершинных призм (непрозрачные грани), характерное для цементита. В этом случае между ферритом и цементитом выполняется ориентационное соотношение Багаряцкого

Спиральная упаковка октаэдров в ГЦК-упаковке также оказалась правилом выбора цепи октаэдров для получения цементитной конфигурации. Состыковка двух 9-вершинных призм, соответствующая структуре цементита, может быть получена из ГЦК-упаковки, минуя стадию промежуточного двойникового по {113}. Для этого нужно выполнить переброску ребер в конструкции из двух октаэдров с общими ребрами, извлеченной из показанной на рис. 2.10 спирали с осью 4_1

(рис. 2.21). Ориентационные соотношения между цементитом и аустенитом в этом случае совпадают с ориентационными соотношениями Томсона-Петча [32].

В работе [33] было показано, что двойникование ОЦК структуры по $\{112\}$ также порождает структуру цементита (рис.2.22). При таком способе получения цементита феррит и цементит оказались связаны между собой известными из эксперимента ориентационными соотношениями Багаряцкого:

$$[100]_C \parallel [0\bar{1}1]_F; [010]_C \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_F; [001]_C \parallel [211]_F$$

Таким образом, два варианта получения цементитной конфигурации из ГЦК-упаковки дают два варианта ориентационных соотношений между аустенитом и цементитом, наблюдаемых в эксперименте, аналогично получение цементита из ОЦК-упаковки двойникованием по $\{112\}$ приводит к экспериментальному соотношению Багаряцкого. Можно заключить, что наблюдаемые ориентационные соотношения между цементитом, аустенитом и ферритом подтверждают развиваемые представления о строении кристаллических структур и их превращениях.

Для показанного на рис. 2.8 элементарного акта любого структурного превращения была выполнена оценка энергетического барьера переброски диагоналей. Для случая железа при 1193 К эта величина оказалась равной около 160 кДж/моль в хорошем согласии с литературными экспериментальными и расчетными данными для сплавов на основе железа [34]

Поскольку двойниковые слои по $\{113\}$ ГЦК- структуры и $\{112\}$ ОЦК-структуры неразличимы с точностью до малых деформаций ребер, двойникование-раздвойникование в работах [26, 33] было предложено рассматривать в качестве механизма мартенситного превращения в углеродистых сталях. Соответственно, локальный механизм трансформаций координационных полиэдров при эвтектоидной реакции и образовании мартенсита качественно одинаков: аустенит двойникуется по $\{113\}$, сбрасывает углерод в двойниковые плоскости, очищенные от углерода области раздвойниковываются (но уже из «плоскостей $\{112\}$ », хотя эти слои те же) в ОЦК структуру. Насыщенные углеродом двойниковые слои могут превратиться в цементит, но могут и не превратиться. Тетрагональность мартенсита в такой модели трактуется как примерно однородное искажение свободной от углерода области

ОЦК-структуры между насыщенными атомами углерода двойниковыми слоями. Эти слои в данном случае можно рассматривать как плоские зоны Гинье-Престона, деформирующие до некоторого тетрагонального искажения не содержащий углерода твердый раствор. В рамках такой схемы двойникового (трансформации координационных полиэдров) и размещения атомов углерода была предложено считать, что разные продукты превращения аустенита в сталях (перлит разной дисперсности⁸, бейнит, мартенсит) сводятся к единой пластинчатой схеме (рис.2.23). Эти структуры характеризуются разной толщиной металло-углеродных слоев и степенью преобразования этих слоев в пластины цемента. Если взглянуть на проекцию кристаллической структуры цементита вдоль $[100]$ на рис.2.1б, то можно сказать, что в этой кристаллической структуре уже присутствует морфология «будущего» перлита.

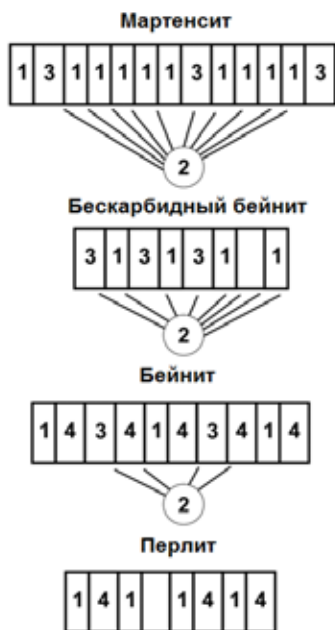


Рис. 2.23. Различные продукты превращения аустенита представляют собой чередование разных микроструктурных составляющих, обозначенных цифрами: 1-безуглеродистый феррит с разной величиной искажений решетки;

2- многократно двойникованный по $\{113\}$ аустенит ; 3- остаточный аустенит; 4- цементит. Мартенсит пронизан очень тонкими двойниками по $\{113\}$, а бескарбидный бейнит нет. Двойники 2 присутствуют в бейните только в виде поверхностей раздела между ферритом и аустенитом.

⁸ В англоязычной научной литературе употребление терминов «сорбит», «троостит» исключено начиная приблизительно с середины 80-годов прошлого века.

Как было указано в разделе 2.1, цементит является также и партнером по карбидному превращению *in situ* $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_3$ (в аморфной пленке Fe-C) или $\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3$ (в хромистой стали). В рамках предлагаемого симметричного описания структур и их превращений это превращение тоже можно описать переброжкой ребра (движением в гиперболической плоскости), что показано на рис. 2.24. Здесь видно, как сборка двух призм меняется от характерной для цементита, к характерной для тригонального карбида (карбида хрома).

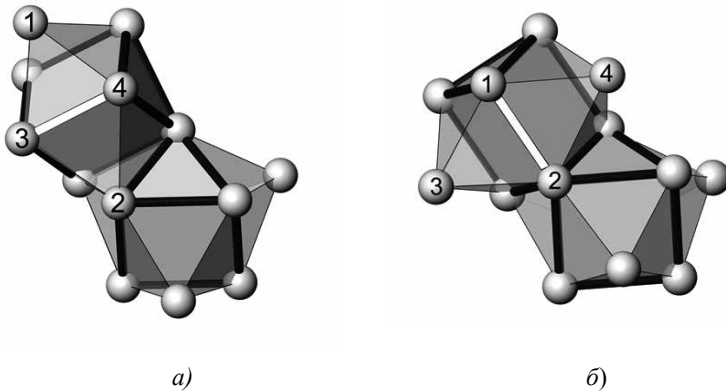


Рис.2.24. Локальный механизм превращения карбида M_7C_3 (а) в карбид цементитного типа M_3C (б) выполняется заменой ребра 3-4 на ребро 1-2.

2.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе сделана попытка расширения симметричного базиса кристаллографии на основе: 1) перехода от регулярного разбиения сферы к ее особому нерегулярному разбиению, которое определяется уникальными разбиениями тора и конечной части плоскости Лобачевского (гиперболической плоскости); 2) рассмотрения этих разбиений на языке комбинаторики (т.е. сопоставление этим разбиениям разбиения множеств абстрактных символов на определенные подмножества). При таком расширении удалось математически обосновать выделение универсальной строительной единицы конденсированных фаз, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров - семивершинного объединения четырех правильных тетраэдров по

граням (тетраблока), и указать симметрию объединения тетраблоков в линейные (спиральные цепи). Используя некоторые симметрии разбиения гиперболической плоскости (переброску диагоналей ромба), удалось выполнить трансформацию цепей из тетраблоков в другие, например в октаэдрические спирали.

Структура определенных трехмерных кристаллических фаз может быть аппроксимирована такими цепями, что и показано на конкретном примере кристаллического строения цементита – карбида железа со стехиометрической формулой Fe_3C .

Симметрично обоснованная трансформация полиэдров позволила впервые описать локальные преобразования атомной структуры цементита во фрагменты кристаллических структур растворов углерода в ГЦК- и ОЦК-модификациях железа, предложить атомную схему протекания эвтектических (эвтектоидных) реакций в системе железо-углерод с учетом изменений окружения атомов углерода атомами железа. Предлагаемые атомистические схемы взаимных превращений цементита и его партнеров (аустенита и феррита) хорошо согласуются с экспериментальными данными: ориентационными соотношениями испытывающих превращения кристаллов, габитусами мартенсита и его ориентационными соотношениями с аустенитом, аномально высокой растворимостью углерода в аустените, объясняют происхождение тетрагональности мартенсита без привлечения искусственных схем (внедрения атома углерода в полость, размер которой в четыре раза меньше его диаметра). Все это невозможно было выполнить сопоставлением размеров и формы каких-либо элементарных ячеек, как это обычно делается при описании полиморфного мартенситного превращения (еще раз напомним, что элементарная ячейка любого кристалла выбирается бесконечно большим числом способов). Цена достигнутого описания довольно высокая – пришлось использовать неевклидовы геометрии, где параллельные прямые пересекаются на бесконечности, прямые состоят из конечного числа точек и могут замкнуться в треугольник и т.д. Однако полученная «прибыль» несомненна – сами преобразования объединений тетраэдров в октаэдры, трехшапочные призмы и т.д. просты, что видно из показанных чертежей. Но найти эти простые схемы перебором вариантов было просто невозможно, вариантов слишком много: для трехшапочной цементитной призмы их даже больше, чем для 8-вершинного куба, т.е. $9! = 362880$. Использование для описания

структур и превращений в 3-мерном Евклидовом пространстве неевклидовых конструкций не приводит к противоречиям, поскольку эти неевклидовые конструкции локально Евклидовы, т.е. их можно локально вложить в обычное для нас (Евклидово) пространство. Хотя показан пример только одной конкретной структуры цементита, этот подход безусловно общий. Например, Талисом было показано, что описанный выше бихроматический граф инцидентности разбиения тора на семь шестиугольников (рис. 2.3) после удаления ручки (т.е. перехода к нерегулярному разбиению сферы) порождает 14-вершинный бихроматический граф алмаза (рис. 2.25), который при размножении ГЦК-решеткой порождает бесконечную кристаллическую структуру кубической модификации алмаза [35]. Видно, что в показанном графе алмаза вершины одного цвета образует семивершинное объединение октаэдра с тетраэдром, что вместе с преобразованием на рис. 2.8 возвращает нас к семивершинному тетраблоку. Это естественно, т.к. источник этих вариантов структур один – минимальная конечная проективная плоскость $PG(2,2)$.

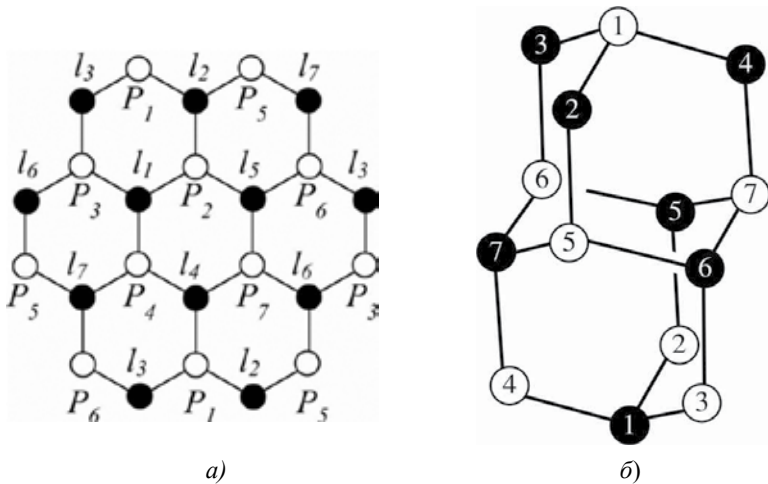


Рис. 2.25. (а) Бихроматический граф разбиения тора на 7 шестиугольников (рис. 2.3 б), белые точки P_i и черные точки l_j принадлежат конечной проективной плоскости $PG(2,2)$; (б) граф алмаза, составленный из 7-вершинных фрагментов «черной» и «белой» ГЦК-решеток. Легко убедиться, что связность вершин в кластере алмаза соответствуют связности вершин графа разбиения тора с учетом удаления ребер P_2l_2 , P_3l_3 , P_4l_4 при удалении ручки (трех диагональных знаков инцидентности в таблице 2.1).

Выполненный в данной главе анализ чисто геометрический. Естественно, возникает вопрос о роли распределения электронной плотности при сложении структур из кластеров, и при превращениях кластеров. Здесь следует напомнить, что 230 федоровских (кристаллографических) групп (жестких движений Евклидова пространства) были выведены не только задолго до открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами, но и вообще без предположения о существовании атомов. С другой стороны, наблюдается реализация одного и того же структурного типа в веществах с разной природой химической связи. Наиболее ярким примером является структурный тип β -марганца, кубическая структура которого сложена спиралями из тетраблоков (рис.2.9), ориентированных вдоль каждого из трех кубических направлений решетки. В случае самого металлического марганца этот структурный тип образован ионами металла разной валентности, т.е. представляет собой интерметаллид с высокой долей ковалентной связи. К этому структурному типу принадлежат также карбиды $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$, $\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$ [36], нитрид Cr_2N [37], но также соль RbAg_4I_5 с ионной связью [38], и даже один из газогидратов с водородной связью - Клатрат IX состава $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ [39]. Это объясняется существованием некоторого фундаментального симметричного структурного инварианта, допускающего образование того или иного структурного типа вне зависимости от физики межатомного (межионного) взаимодействия. Наличие этого структурного инварианта мы и попытались продемонстрировать в этой главе.

Разумеется, влияние распределения электронной плотности на кристаллическую структуру, несомненно. Как было показано на рис. 2.23, способы сложения одних и тех же 9-вершинных тригональных призм различны в карбидах разных металлов: Fe_3C , и Cr_7C_3 . Ярче всего влияние электронной плотности проявляется при превращении графит-алмаз. С топологической точки зрения структуры алмаза и графита неразличимы, они порождаются одним и тем же кластером, показанным на рис. 2.25. При sp^2 -гибридизации в графите углы между сходящимися в одной точке четырьмя связями разные (три угла по 120° , и один 90°), тогда как при переходе к sp^3 -гибридизации в алмазе все углы между связями равны $109,47^\circ$. Таким образом, при рассмотрении превращения не с точки зрения изменения элементарных ячеек, а с точки зрения порождающих структуру кластеров, переход графит-ал-

маз чисто электронный, он не требует перестановки атомов. Поэтому современные мощные вычислительные методы молекулярной динамики теории функционала плотности могут стать более плодотворными при анализе конечных кластеров, порождающих структуры, а не бесконечных периодических решеток, декорированных атомами. Используемые здесь дискретные математические конструкции не исключают использования более распространенных в физике конденсированного состояния непрерывных функций. Показанное на рис.2.7 *a* разбиение конечной части плоскости Лобачевского соотносится с особо симметричной эллиптической кривой - квартикой Клейна, определяемой уравнением $x^3y + y^3z + z^3x = 0$. Центры 24 семиугольников разбиения – это особые точки Римановой поверхности, определяемой данной эллиптической кривой.

Мы указали общую математическую конструкцию, из которой выводятся все структурные формы углерода, присутствующие в сталях и чугунах: цементит, графит и алмаз. Целью представленного анализа строения цементита было не только указать пути выхода из ограничений традиционной кристаллографии в части описания кристаллических структур, но и напомнить научному сообществу о существовании этих ограничений.

Глава 3. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ И РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ЦЕМЕНТИТЕ

*Л.Е. Карькина¹, И.Н. Карькин¹, А.Р. Кузнецов^{1,2}, И.Г. Кабанова¹
¹ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
²ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина», физико-технологический институт
lidiya.karkina@imp.uran.ru*

Высокие прочностные свойства сталей перлитного класса обусловлены выделениями пластинчатого или глобулярного цементита в феррите. В настоящее время проведен большой объем экспериментальных и теоретических исследований механических свойств перлитных сталей. С использованием оптической, сканирующей и электронной просвечивающей микроскопии установлено, что цементит может деформироваться не только при повышенных температурах, но и при комнатной температуре. В экспериментальной части настоящей книги приведены данные об электронно-микроскопическом исследовании дефектной структуры с углеродистых сталей с пластинчатым и глобулярным цементитом свидетельствующие о возможности его деформации в широком температурном интервале. Однако детальные количественные экспериментальные исследования являются единичными, часто не проведена идентификация дислокаций в полном объеме, вопрос о расщеплении дислокаций остается не до конца выясненным.

В настоящей главе с использованием метода молекулярной динамики (МД) и расчетов *ab initio* детально рассмотрена структура планарных дефектов и построены γ -поверхности, характеризующие величину энергии дефектов упаковки в зависимости от вектора сдвига в наиболее плотно упакованных плоскостях цементита, содержащих векторы Бюргерса полных дислокаций минимальной длины. Оценена энергия нестабильных дефектов упаковки (ДУ), характеризующих склонность материала к пластической релаксации. Предложены реакции расщепления полных дислокаций в изученных плоскостях, обсуждается возможность распространения протяженных стабильных дефектов упаковки. Рассмотрены реакции перестройки дислокаций при передаче деформации из феррита в цементит в тонкопластинчатом перлите.

3.1. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При расчетах методом МД был использован потенциал [1]. Взаимодействие Fe-Fe задается N-частичным ЕАМ потенциалом, построенным в схеме «погруженного атома» [2]. Для описания взаимодействия пар атомов Fe-C и C-C использован парный потенциал Джонсона [3], обсуждение возможности использования потенциала даны в [4]. Выбранный потенциал межатомного взаимодействия дает минимум энергии решетки цементита с параметрами решетки $a = 4,393 \text{ \AA}$, $b = 5,074 \text{ \AA}$, $c = 6,345 \text{ \AA}$, которые совпадают с их экспериментальными значениями в пределах 1-6%. Элементарная ячейка цементита содержит 12 атомов Fe (Fe(1) и Fe(2), см. [5]).

Геометрия модельного кристаллита зависит от типа плоскости, в которой предполагается вычислять энергию ДУ. Поскольку при образовании ДУ происходит сдвиг одной части кристаллита относительно другой параллельно плоскости ДУ, в плоскости вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений были реализованы периодические граничные условия. В направлении, перпендикулярном плоскости ДУ размер кристаллита выбирался существенно большим и реализовывались в общем случае фиксированные граничные условия. Более детально с использованием метода молекулярной динамики для расчета дефектов в металлах и сплавах можно познакомиться в монографии [6]. Энергия поверхностных дефектов вычислялась как разность между энергией кристаллита с дефектом и кристаллита без дефекта, отнесенная к площади элементарной ячейки. Полученные таким образом значения энергий в пределах элементарной ячейки на рассматриваемых плоскостях образуют γ -поверхность. Анализ ее позволяет сделать выводы о существовании стабильных поверхностных дефектов, определить соответствующие им сдвиги и выявить возможные типы расщепления дислокаций в этих плоскостях. В точке локального минимума проводилась релаксация кристаллита с ДУ и определялось значение его энергии с учетом смещений атомной решетки вблизи плоскости дефекта упаковки. Вблизи основных кристаллографических направлений в выбранных плотноупакованных плоскостях, а также вблизи локальных минимумов на γ -поверхности результаты МД моделирования сопоставлялись с расчетами *ab initio*, при проведении которых был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН. Первопринципные расчеты полной энергии кристаллита выполнены с использованием PAW-VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package [7-10]). Вклад обменно-корреляци-

онной энергии с обобщенными градиентными поправками (GGA) учитывался в форме, предложенной в [11] с параметризацией [12].

Из графика зависимости энергии поверхностного дефекта от величины сдвига, параллельного вектору Бюргерса полных или частичных дислокаций, осуществляющих пластическую деформацию, можно получить значение энергии нестабильных дефектов упаковки γ_{us} (максимальное значение энергии ДУ вдоль выбранного направления сдвига). Параметр был введен в теории разрушения [13], и использовался при оценке склонности изучаемой трещины к пластической релаксации. Чем меньше этот параметр, тем легче осуществляется движение дислокации в данной плоскости, т.е. параметр γ_{us} характеризует легкость преодоления сопротивления решетки при движении рассматриваемой дислокации.

3.2. ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ В ПЛОСКОСТЯХ (001), (010) И (100) ЦЕМЕНТИТА

При вычислении энергии ДУ в плоскостях (001), (010) и (100) цемента модельный кристаллит размером 10 x 10 элементарных ячеек в плоскости дефекта и 20 элементарных ячеек в направлении, перпендикулярном плоскости ДУ состоял из атомов двух сортов (Fe и C), упорядоченных в соответствии со сверхструктурой Fe_3C . В каждой из рассмотренных плоскостей выбирались 2 характерных взаимно перпендикулярных вектора (элементарная ячейка), величина которых равнялась трансляции вдоль этих направлений. Плоскость (100) задавалась векторами трансляции [010] и [001], вектор сдвига равен $\mathbf{f}_{(001)} = x[010] + y[001]$. В плоскости (010) вектора трансляции [100] и [001], вектор сдвига равен $\mathbf{f}_{(010)} = x[100] + y[001]$. Плоскость (001) задавалась векторами трансляции [100] и [010], вектор сдвига $\mathbf{f}_{(001)} = x[100] + y[010]$. Для каждой пары значений (x,y) вычислялась энергия кристаллита с дефектом, характеризуемым вектором \mathbf{f} .

Дефекты упаковки в плоскости (001) цемента. На рис.3.1 показана элементарная ячейка цемента в проекции на плоскость (100). Крупными (атомы Fe) и мелкими (атомы C) символами обозначены атомы, лежащие на различных уровнях плоскостей (100). Существует два не эквивалентных по энергии сечения в плоскости (001). Для одной пары сечений (типа I, I') одна из ближайших плоскостей содержит только атомы Fe, тогда как другая – и атомы Fe, и атомы C (рис.3.1). Расстояние между плоскостями в сечениях I, I' составляет $d_1 = 0.185c$

(в единицах параметра решетки c). Для другой пары сечений типа II, II' расстояние между плоскостями равно $d_2=0.130c$. Сечения I и I' (аналогично II и II') могут быть получены одно из другого отражением относительно плоскости (001), проходящей через слой, содержащий атомы Fe(1) и C (тонкая сплошная линия на рис.3.1). При сдвиге на вектор f части кристаллита, расположенного выше сечения I (II), или при сдвиге на такой же вектор части кристаллита, расположенного ниже сечения I' (II') получим одно и тоже значение энергии обобщенного дефекта упаковки. Подобная симметрия дает возможность вычислять энергию для пары плоскостей I-I' (II-II') в зависимости от расстояния между ними, а для направления, перпендикулярного плоскости дефекта (как и для двух других направлений в плоскости дефекта) использовать периодические граничные условия. Существование эквивалентных ДУ является характерной особенностью решетки цементита и наблюдается во всех рассмотренных плоскостях.

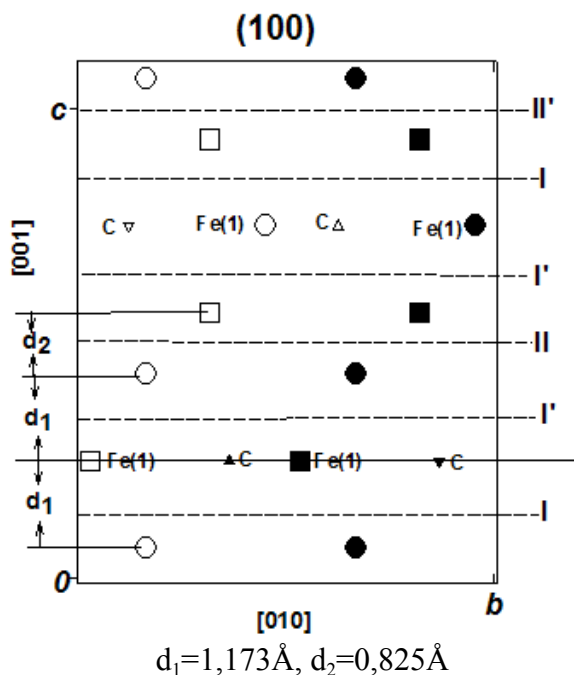


Рис.3.1. Элементарная ячейка Fe_3C в проекции на плоскость (100). Крупными символами обозначены атомы Fe, мелкими символами - атомы C на различных уровнях плоскостей (100).

На рис. 3.2 *а, б* представлены изоэнергетические контурные карты значений энергий обобщенных ДУ (γ -поверхности) для сечений I и II. Линиями обозначены уровни постоянной энергии ДУ. Для сечения II для сдвигов в центре выбранной ячейки на плоскости (001) значения энергии ДУ существенно выше. Кроме точек О, А, В, соответствующих векторам трансляции в плоскости (001), на γ -поверхностях существует область локальных минимумов вблизи точки С, отвечающей вектору сдвига $b/2[010]$. На рис.3.3 *а,б* показаны зависимости энергии ДУ вдоль направлений $[010]$ и $[100]$ для двух сечений. В обоих случаях значения энергии ДУ вдоль $[100]$ направления значительно выше и отсутствует промежуточный локальный минимум. Для направления $[010]$ существует область с достаточно низкими значениями энергии ДУ вблизи точки С (врезка в верхней части рис. 3.3 *а,б*). Минимум получен для сдвига $0,43b$ для сечения I и $0,42b$ для сечения II. Вблизи точки С в пределах сдвигов энергия ДУ изменяется менее, чем на $\sim 15\%$. Кроме результатов МД расчетов (кружки), на рис.3.3 приведены также результаты расчетов *ab initio* (треугольники). Для сдвигов вдоль направления $[010]$ вблизи точки минимума кривые являются подобными. Близки как значения сдвигов, так энергии ДУ, характеризующие стабильные дефекты упаковки. В табл.3.1 суммированы значения энергий этих ДУ, как без релаксации, так и после проведения процедуры релаксации. Приведены также значения сдвигов, характеризующих рассматриваемые ДУ. Можно отметить существенное понижение энергии ДУ после проведения процедуры релаксации как при расчетах в рамках МД, так и *ab initio*.

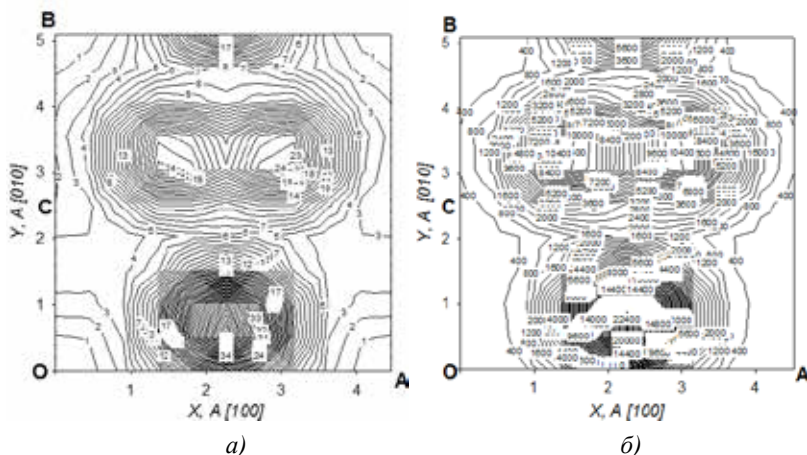


Рис. 3.2. γ -поверхности в плоскостях (001) цементита (результаты МД моделирования). (*а*) – сечение I, (*б*) – сечение II.

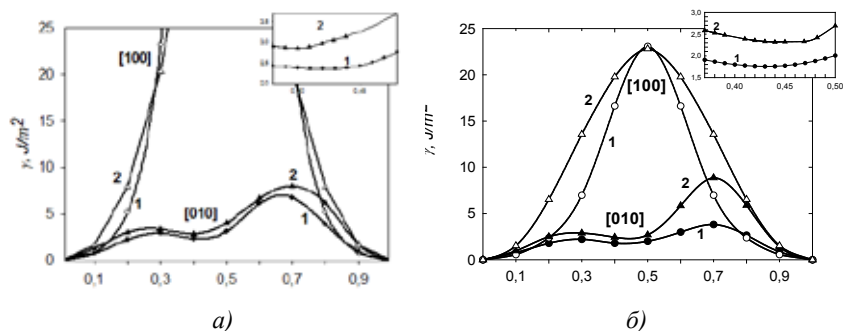


Рис.3.3. Зависимость энергии ДУ вдоль направлений [010] и [100] в сечении I (а) и сечении II (б). Сплошные кружки – результаты МД, (кривые 1), сплошные треугольники – *ab initio* (кривые 2) для направления [010]; не заштрихованные символы – для направления [100].

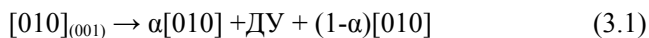
Таблица 3.1.

Энергии (γ , Дж/м²) и сдвиги ($\Delta y/b$), соответствующие стабильным дефектам упаковки в сечениях I и II плоскости (001) цемента.

Значения энергии в первой строке без релаксации, во второй – после релаксации (рел)

Локальный минимум	МД		<i>Ab initio</i>	
	γ , Дж/м ²	$\Delta y/b$	γ , Дж/м ²	$\Delta y/b$
Сечение I рел	1,75	0,43[010]	2,32	0,44[010]
	0,59		0,53	
Сечение II рел	2,35	0,42[010]	2,85	0,40[010]
	0,46		0,53	

Существование локального минимума вблизи точки С (рис. 3.2 а, б) свидетельствует о возможности расщепления полной дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = [010]$ на две частичные дислокации как в сечении I, так и в сечении II, плоскости (001) цемента в соответствии с реакцией



Параметр $\alpha = 0,43-0,44$ для сечения I и $\alpha = 0,40-0,44$ для сечения II. Поскольку энергия ДУ вблизи локального минимума изменяется

медленно (рис. 3.3), энергетически более выгодным может оказаться расщепление на две частичные дислокации с равными векторами Бюргерса $1/2[010]$, поскольку в этом случае реализуется минимальное значение энергии упругого взаимодействия частичных дислокаций при расщеплении полной дислокации. Расщепление дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = [100]$ в плоскости (001) вряд ли возможно, поскольку вдоль направления $[100]$ значения энергии ДУ велики и отсутствует локальный минимум.

Таблица 3.2.

Энергии нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²), соответствующие полным и частичным сдвигам в сечениях I и II плоскости (001) цемента

	сдвиг	γ_{us} , Дж/м ² МД	γ_{us} , Дж/м ² <i>ab initio</i>
Сечение I	[010] не расщ	3,82	8,86
	[010] расщ (ОС)	2,21	2,87
	[100] не расщ	23,08	22,8
Сечение II	[010] не расщ	6,79	8,00
	[010] расщ	2,91	3,35
	[100] не расщ	94,77	52,95

Способность дислокации к скольжению в данной плоскости может быть оценена по величине энергии нестабильного ДУ γ_{us} (Табл.3.2). Для частичных дислокаций с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_p = \alpha[010]$ значения γ_{us} ниже, чем для полной дислокации $\mathbf{b}=[010]$. Однако при движении одной частичной дислокации создается полоса ДУ, поэтому реализация той или иной моды деформации (образование протяженного дефекта упаковки или движение расщепленной дислокации) будет зависеть от локального напряженного состояния. Сечения I и II близки как по величине энергии ДУ, так и по значениям γ_{us} . Для дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[100]$ энергии нестабильного ДУ в обоих сечениях превосходят в десятки раз соответствующие значения для дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[010]$. Таким образом, несмотря на самое малое значение вектора Бюргерса, дислокация $[100]$ вряд ли может осуществлять движение и деформацию в плоскости скольжения (001).

Дефекты упаковки в плоскости (100) цементита. На рис.3.4 показана элементарная ячейка цементита в проекции на плоскость (010), где отмечены различные сечения в плоскости (100) цементита. Существует три различных сечения в плоскости (100). Для одной пары эквивалентных сечений (типа I, I') ближайшие плоскости содержат только атомы углерода (рис. 3.4). Расстояние между плоскостями в сечениях I, I' равно $d_2 = 0.140a$ (в единицах параметра решетки a). Для другой пары эквивалентных сечений типа II, II' расстояние между плоскостями равно $d_1 = 0.097a$. С одной стороны это сечение ограничено слоем только атомов железа, с другой только слоем атомов углерода. Сечения III с обеих сторон ограничены атомами Fe, расстояние между слоями $d_3 = 0.166a$. Как и для аналогичных пар плоскостей (001), при сдвиге на вектор f части кристаллита, расположенного выше сечения I (II), или при сдвиге на такой же вектор части кристаллита, расположенного ниже сечения I' (II'), получим одно и то же значение энергии обобщенного ДУ.

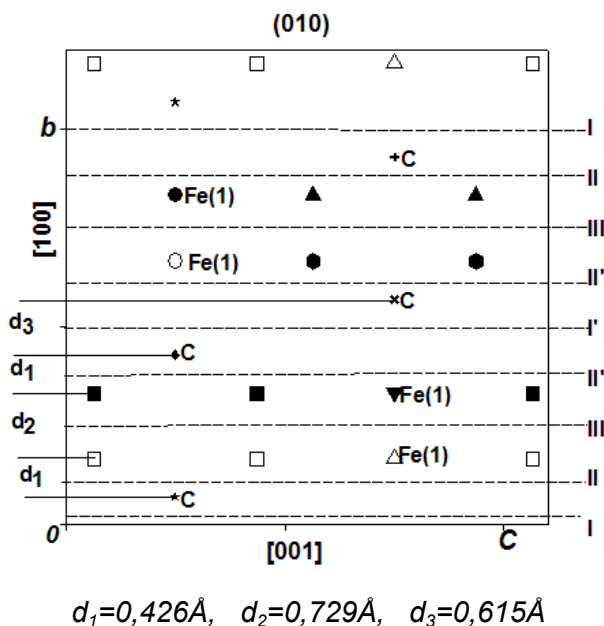


Рис.3.4. Элементарная ячейка Fe_3C в проекции на плоскость (010). Крупными символами обозначены атомы Fe, мелкими символами - атомы C на различных уровнях плоскостей (100).

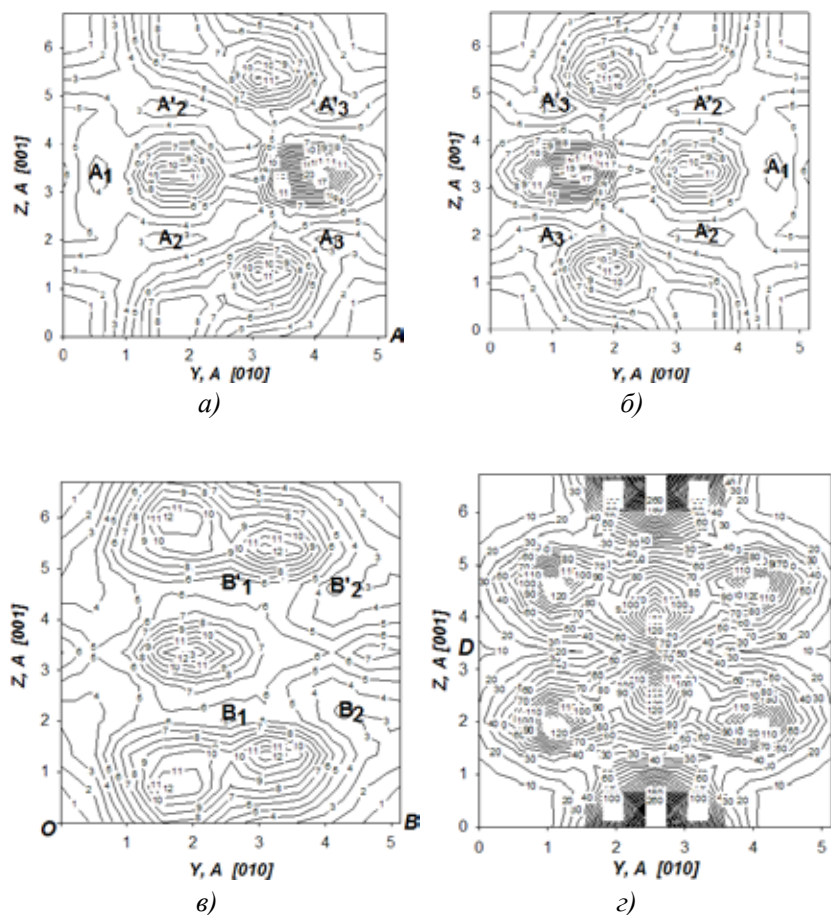


Рис.3.5. γ – поверхности в плоскостях (100) цемента (MD).
 (а) – сечение I, (б) - сечение Γ' , (в) –сечение II, (з) – сечение III.

На рис.3.5а-г представлены γ - поверхности для сечений I, Γ' , II и III. При сопоставлении рис. 3.5 а и рис. 3.5 б видна эквивалентность сечений I, Γ' . В данных сечениях вдоль направлений $[010]$ и $[001]$ отсутствуют локальные минимумы, кроме точек, соответствующих векторам трансляции. Локальные минимумы получены в точках A_1, A_2, A_3 (и эквивалентных последним двум точкам A'_2 и A'_3). Результирующие значе-

ния векторов сдвига, значения энергий обобщенных ДУ в этих точках до и после проведения процедуры релаксации представлены в табл.3.3. Вблизи точек локальных минимумов, полученных при МД расчетах, были проведены расчеты *ab initio* для уточнения векторов сдвига и значений энергий ДУ, отвечающих минимуму энергии. Результаты также представлены в табл.3.3. Были определены энергии обобщенных дефектов упаковки для сдвигов, характеризующих полные дислокации [010] и [001], а также для частичных сдвигов вдоль направлений OA_1 , OA_2 и AA_3 (рис. 3.5). Из этих графиков были определены энергии нестабильных дефектов упаковки, данные для полных и частичных сдвигов даны в табл.3.4. Для полных сдвигов вдоль направлений [010] и [001] значения γ_{us} значительно выше, чем для частичных сдвигов.

Таблица 3.3.

Энергии (γ , Дж/м²) и сдвиги ($\Delta y/b$, $\Delta z/c$), соответствующие стабильным дефектам упаковки в сечениях I, II и III плоскости (100) цемента

Локальный минимум	МД			<i>ab initio</i>		
	γ , Дж/м ²	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$	γ , Дж/м ²	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$
A₁ рел	3,27	0,12	1/2	4,65	0,11	1/2
Сечение I A₂ рел	0,71			1,25		
	2,26	0,30	1/3	2,78	0,34	0,28
	0,58			0,58		
	2,65	0,83	1/3	2,84	0,72	0,32
A₃ рел	0,47			1,032		
B₁ рел	4,41	0,51	1/3	7,42	0,41	0,35
	0,78			0,90		
	2,60	0,82	1/3	3,45	0,82	0,35
Сечение II B₂ рел	0,75			0,67		
Сечение III D рел	16,8	0,0	1/2	10,86	0,0	0,50
	1,08			0,64		

В сечениях II, II' существуют 4 локальных минимума (рис. 3.5 в). Точки B_1 и B'_1 являются эквивалентными и имеют одинаковое значение энергии (аналогично для точек B_2 , B'_2). Значения энергий, полученных при МД моделировании и расчетах *ab initio*, для этих ДУ также представлены в табл. 3.3. Значения энергий нестабильных ДУ для сдвигов вдоль направлений [010], [001], а также вдоль частичных сдвигов OB_1 ,

ВВ₁, ВВ₂, даны в табл. 3.4. Сдвиги ОВ₁ или ВВ₁ вряд ли реализуются, так как соответствующие им энергии γ_{us} очень высоки, т.к. при таких сдвигах пересекаются максимумы на γ -поверхностях (рис. 3.5 в). Вдоль траектории ВВ₂ энергия γ_{us} и значение энергии в точке В₂ локального минимума достаточно низкие.

Таблица 3.4.

Энергии нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²), соответствующие полным и частичным сдвигам в сечениях I, II и III плоскости (100) цемента

	сдвиг	γ_{us} , Дж/м ² МД
Сечение I	[010] не расщ	8,30
	[001] не расщ	6,39
	[001] расщ (ОА ₁)	5,36
	ОА ₂	3,23
	АА ₃	2,90
Сечение II	[010] не расщ	8,02
	[001] не расщ	7,12
	ОВ ₁	10,15
	ВВ ₁	11,68
	ВВ ₂	3,62
Сечение III	[010] не расщ	537,49
	[001] расщ	22,80

Для сечения III рисунок изоэнергетических контурных линий (рис. 3.5 г) симметричен. Центр рисунка для функции $\gamma(u,z)$ является точкой перегиба. Единственный, отличный от трансляции, минимум отвечает сдвигу на вектор $\mathbf{f}_D = 0.50[001]$ (табл. 3.3). Значение энергии γ_{us} для данного сдвига дано в табл. 3.4.

Из анализа табл.3.3 и 3.4 следует, что во всех сечениях плоскости (100) дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[010]$ является не расщепленной. Значения γ_{us} несколько ниже для сечения II. Однако во всех вариантах эти значения достаточно высокие, так что движение дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[010]$ в плоскости (100) вряд ли возможно.

Полная дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[001]$ может быть расщеплена с образованием стабильных дефектов упаковки в сечениях I и III плоскости (100). Реакция расщепления в сечении I имеет вид

$$[001]_{(100)} \rightarrow (1/2[001] + \beta[010]) + \text{ДУ}(\text{ОА}_1) + (1/2[001] - \beta[010]) \quad (3.2)$$

Энергии образования дефектов упаковки в точках A_1 и D в сечениях I и III приблизительно одинаковы, так что реакция (3.2) является энергетически выгодной. Однако значение энергии нестабильного ДУ в сечении I является более низким (табл. 3.4), поэтому предпочтительным является движение расщепленной дислокации с вектором Бюргерса $[001]$ в сечении I плоскости (010).

В сечениях I и II существуют частичные сдвиги (точки A_2 , A_3 , рис. 3.5, а и точки B_1 , B_2 , рис. 3.5, в) с векторами Бюргерса $b_p = (\alpha[001] - \delta[010])$, где $\alpha \sim 0,3c$ и $\delta = (0,17 - 0,18)b$, которые обладают как низким значением локальной энергии, так и низким значением энергии нестабильного ДУ. Можно ожидать появления протяженных дефектов упаковки в этих сечениях плоскости (100) цемента, характеризующихся векторами сдвига b_p . Расчеты показывают, что наиболее низкие значения энергии стабильных и нестабильных ДУ (из перечисленных выше дефектов упаковки) получено для сдвига в сечении I (точка A_2). Для этой точки сдвиг $b_p \sim (0,3 \div 0,34)[001] + (0,28 \div 0,33)[010] \sim 1/3[011]$.

Можно отметить, что для сечений I, II расстояние между двумя ближайшими к ДУ плоскостями Fe-Fe, заполненными атомами Fe, составляет $2 \cdot d_1 + d_3 = 0,334a$, тогда как для сечения III подобное расстояние равно $d_2 = 0,166a$. Таким образом, расстояние между ближайшими к ДУ плоскостями Fe-Fe для сечений I и II более, чем в два раза, превышает расстояние Fe-Fe для сечения III. Расстояние же между ближайшими к ДУ плоскостями, заполненными атомами Fe и атомами C, составляет $0,237a$ для сечения I, $0,097a$ для сечения II и $0,263a$ для сечения III. Для сечения II межплоскостное расстояние Fe-C существенно меньше двух других, тогда как для сечений I и III межплоскостные расстояния Fe-C вблизи ДУ близки. Значения же энергий обобщенных ДУ в целом на порядок выше для сечения III по сравнению с сечениями I и II, тогда как в последних двух сечениях значения энергий близки по порядку величины (рис. 3.5). Таким образом, вклад в энергию ДУ главным образом обусловлен изменением расстояния между атомными слоями Fe-Fe при образовании ДУ, вклад же связей Fe-C менее существенен.

Дефекты упаковки в плоскости (010) цемента. На рис. 3.6 показана элементарная ячейка цемента в проекции на плоскость (001), где показаны четыре различных сечения в плоскости (010) цемента. Для сечений I (I') и сечения IV ближайшие плоскости содержат только

атомы Fe. Расстояние между плоскостями $d_4=0,406\text{\AA}$ и $d_3=0,760\text{\AA}$, соответственно. Сечения II (II') и III (III') с одной стороны ограничены слоем атомов железа, с другой стороны – слоем атомов углерода. Расстояние между плоскостями $d_1=0,457\text{\AA}$ и $d_2=0,228\text{\AA}$, соответственно.

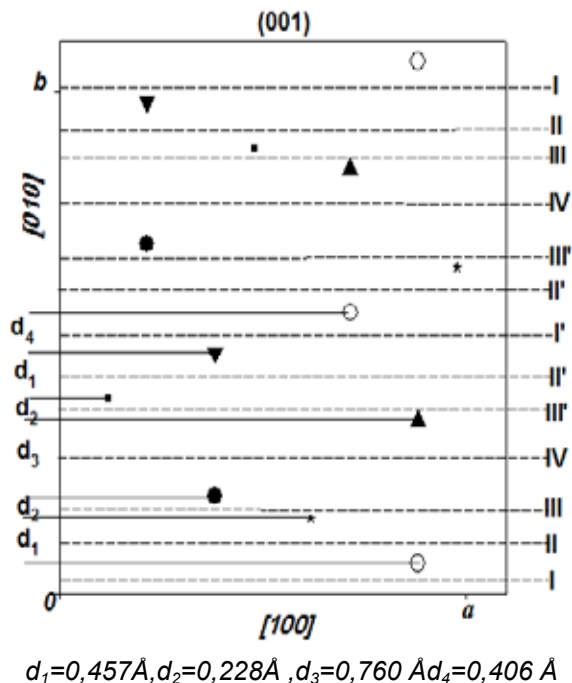


Рис.3.6. Расчетная ячейка для вычисления энергии ДУ в плоскости (010) цементита. Крупными символами обозначены атомы Fe, мелкими символами - атомы С на различных уровнях плоскостей (001).

На рис. 3.7 представлены γ -поверхности для сечений I-IV. В сечении I существует 2 локальных минимума энергии, помеченных точками F_1 и F_2 на рис. 3.7, а. Оба минимума расположены на линии сдвигов $\Delta z/c=1/2$ (см. табл. 3.5). Можно отметить достаточно высокое значение энергии в этих локальных минимумах, а также высокое значение γ_{us} при образовании этих ДУ (табл.3.6). Для этого сечения можно отметить в целом низкое значение энергий поверхностных дефектов упаковки при

сдвиге вдоль направления $[100]$, хотя вдоль этого направления отсутствует промежуточный локальный минимум. Максимальное значение энергии ДУ при сдвиге вдоль этого направления равно $\gamma_{uc}=9,78$ Дж/м².

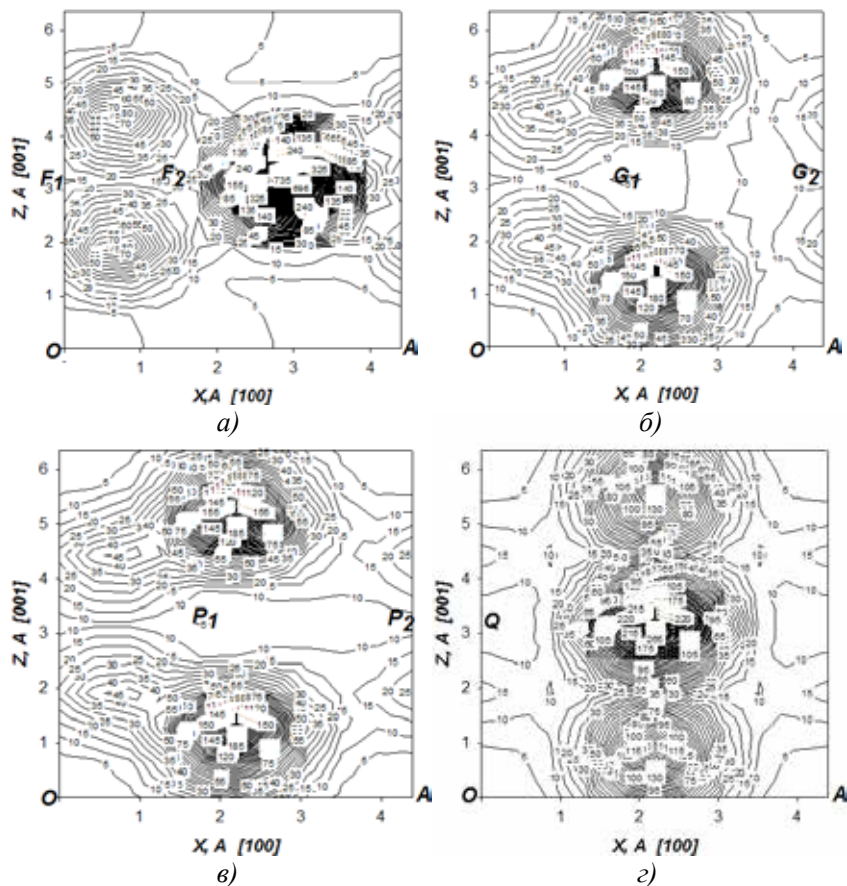


Рис.3.7. γ – поверхности в плоскостях (010) цементита (MD).
(a) – сечение I, (б) - сечение II, (в) –сечение III, (з) – сечение IV

Из сопоставления рис.3.7, б и рис.3.7, в видно подобие в целом γ -поверхностей в сечениях II и III, хотя расстояние между ближайшими слоями Fe-C в этих сечениях различаются почти в два раза. Близки также положения и энергии локальных минимумов в точках G_1 , G_2 и

P_1 , P_2 , соответственно (табл. 3.5). Это еще раз говорит о существенной роли взаимодействий атомов Fe-Fe на ближайших слоях, расстояние между которыми совпадают для сечений II и III ($d_1+d_2=0,685\text{\AA}$). Влияние взаимодействий Fe-C сказываются лишь в том, что значения энергии в локальных минимумах и значения γ_{us} ниже для сечения II (табл. 3.5, 3.6), где расстояние между атомами Fe-C на ближайших слоях ниже по сравнению с сечением III.

Таблица 3.5.

Энергии (γ , Дж/м²) и сдвиги ($\Delta x/b$, $\Delta z/c$), соответствующие стабильным дефектам упаковки в сечениях I, II, III и IV плоскости (010) цемента

	МД			<i>abinitio</i>		
	γ , Дж/м ²	$\Delta x/a\Delta z/c$		γ , Дж/м ²	$\Delta x/a\Delta z/c$	
F_I рел	10,94	0,04	1/2	7,34	0,05	1/2
	2,18			2,21		
Сечение IF ₂ рел	10,56	0,30	1/2	7,13	0,25	1/2
	2,02			1,86		
G_I рел	6,78	0,39	1/2	3,38	0,35	1/2
	1,92			1,93		
Сечение IIG ₂ рел	3,54	0,98	1/2	31,54	0,90	1/2
	1,87			1,86		
P_I рел	4,54	0,41	1/2	3,48	0,38	1/2
	2,32			1,57		
Сечение IIIP ₂ рел	5,38	0,94	1/2	5,47	0,96	1/2
	2,30			2,45		
Сечение IV Q рел	4,68	0,0	1/2	14,51	0,0	1/2
	1,91			2,19		

В сечении IV локальный минимум и сравнительно низкие значения энергии обобщенного ДУ получены для сдвига вдоль направления [001] (рис.3.7, з). Значения энергии для локального минимума и для энергии нестабильного ДУ даны в табл.3.5, 3.6.

Сопоставление табл. 3.5, 3.6 позволяет сделать вывод, что в плоскости (010) цемента дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[100]$ является не расщепленной. Движение этой дислокации возможно в сечении I, тогда как в сечениях II-IV значения γ_{us} , которые характеризуют напряжение течения, в несколько раз выше, чем для сечения I. Полная дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[001]$ может быть расщеплена с

образованием стабильных дефектов упаковки (точки F_1 , G_2 , P_2 , Q на рис.3.7) во всех сечениях плоскости (010). Реакция расщепления в сечениях I-III может быть записана в виде

$$[001]_{(010)} \rightarrow (1/2[001] + \beta[100]) + \text{ДУ} + (1/2[001] - \beta[100]) \quad (3.3)$$

где β в единицах параметра решетки a равно (см. табл. 3.3) $\beta=0.04$ для сечения I, $\beta=-0.02$ для сечения II и $\beta=-0.06$ для сечения III. Реакция расщепления в сечении IV имеет вид

$$[001]_{(010)} \rightarrow 1/2[001] + \text{ДУ(OQ)} + 1/2[001] \quad (3.4)$$

Таблица 3.6.

Энергии нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²), соответствующие полным и частичным сдвигам в сечениях I - IV плоскости (010) цемента

	сдвиг	γ_{us} , Дж/м ² МД
Сечение I	[100] не расщ	9,78
	[001] не расщ	31,47
	[001] расщ (OF ₁)	38,70
	OF ₂	76,34
Сечение II	[100] не расщ	23,69
	[001] не расщ	23,35
	[001] расщ (AG ₂)	21,14
	OG ₁	40,81
	AG ₁	33,53
Сечение III	[100] не расщ	19,94
	[001] не расщ	26,14
	[001] расщ (AP ₂)	21,72
	OP ₁	41,24
	AP ₁	35,61
Сечение IV	[100] не расщ	62,91
	[001] расщ (OQ)	16,03

Из-за малости параметра β характер расщепления дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[001]$ приблизительно одинаков во всех сечениях. Величина расщепления не велика из-за достаточно высокого значения энергии дефекта упаковки (табл. 3.5). Энергии γ_{us} также выше, чем для полных дислокаций в плоскостях (001) и (100). Можно ожидать, что движение этой дислокации будет предпочтительным для сечений II-IV из-за более низкого по сравнению с сечением I значения энергии нестабильного ДУ.

В сечениях I-III существуют также локальные минимумы, которые отвечают стабильным дефектам упаковки (точки F_2 , G_1 , P_1 на рис. 3.7, а-в). Однако распространение этих дефектов упаковки затруднено (высокие значения γ_{us} , табл. 3.6), так что вряд ли их можно наблюдать экспериментально.

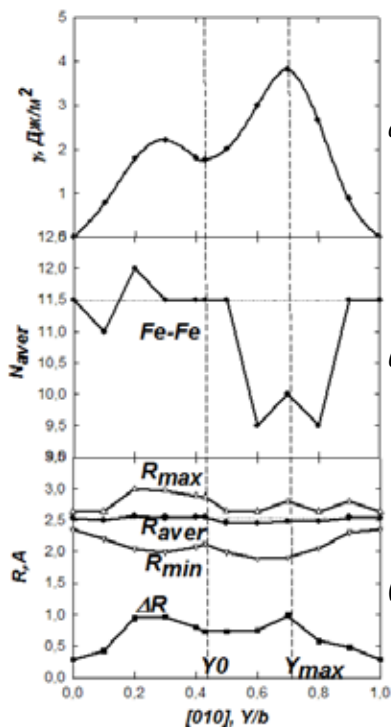


Рис.3.8. Зависимость энергии ДУ γ (а), среднего числа ближайших соседей N_{aver} (б), расстояний между парами (в) взаимодействующих атомов Fe-Fe для ДУ в плоскости (001), сечение I, сдвиг вдоль направления $[010]$ цементита.

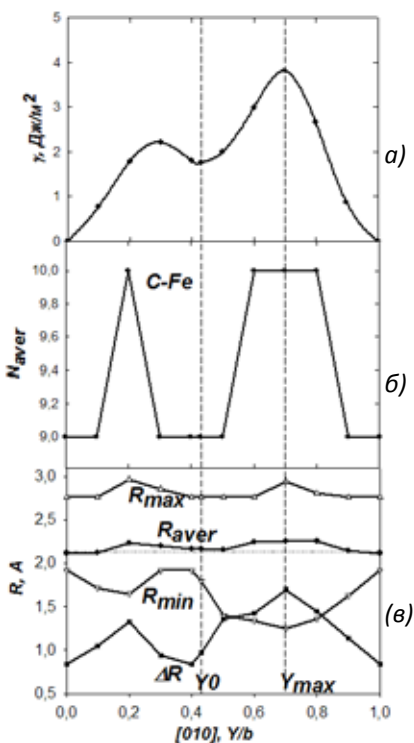


Рис.3.9. Зависимость энергии ДУ γ (а), среднего числа ближайших соседей N_{aver} (б), расстояний между парами (в) взаимодействующих атомов C-Fe для ДУ в плоскости (001), сечение I, сдвиг вдоль направления $[010]$ цементита.

О возможности существования низкоэнергетических дефектов упаковки можно судить на основании анализа характера изменения ме-

жтомных Fe-Fe и Fe-C связей при их образовании [14]. На рис. 3.8 показано изменение среднего числа ближайших соседей N_{aver} без учета релаксации решетки цементита с ДУ. Учитывались все атомы Fe или C на расстояниях $R < 3.0 \text{ \AA}$ от каждого из ближайших к плоскости ДУ атомов. Представлены также минимальное R_{min} , максимальное R_{max} , среднее R_{aver} и разброс значений ΔR межатомных расстояний пар атомов Fe-Fe при образовании дефекта упаковки в плоскости (001), сечение I, при сдвиге вдоль направления [010].

На рис. 3.8, а для сопоставления приведено изменение энергии ДУ при сдвиге [010](001). На рис. 3.9 те же характеристики даны для пар атомов C-Fe. В обоих случаях рассматривались атомы Fe и C в ближайших к дефекту упаковки атомных плоскостях. Вертикальные штриховые линии отмечают положения минимума Y_0 и второго наибольшего локального максимума Y_{max} на кривой зависимости энергии ДУ $\gamma(Y)$ от величины сдвига вдоль выбранного направления [010]. Средние значения межатомных расстояний пар атомов Fe-Fe и Fe-C изменяются незначительно в зависимости от сдвига вдоль OY (рис. 3.8, в, рис. 3.9, в). Характер изменения $\gamma(Y)$ коррелирует с изменением среднего числа ближайших соседей пар атомов Fe-Fe и C-Fe (рис. 3.8, б, рис. 3.9, б). Влияние оказывает также увеличение разброса значений межатомных расстояний $\Delta R(Y)$. На изменение энергии в точке $Y = Y_{\text{max}}$ в значительной степени влияет появление при сдвиге малых межатомных расстояний, для которых потенциальные функции, описывающие межатомные расстояния резко возрастают и становятся положительными (рис. 3.8, в, рис. 3.9, в). Можно предположить, что именно эти вклады обуславливают различие, полученное при расчетах в рамках МД и *ab initio* в области максимума (рис. 3.3, а) на кривой $\gamma(Y)$. На рис. 3.8, 3.9 видно, что в точке минимума $Y = Y_0$ на кривой $\gamma(Y)$, которая соответствует стабильному ДУ, число ближайших соседей и среднее межатомное расстояние R_{avar} пар атомов Fe-Fe и C-Fe совпадают со значениями для идеальной решетки. Ширина разброса значений межатомных расстояний также мала, минимальные значения R_{min} возрастают при $Y = Y_0$, практически достигая уровня значений для идеальной решетки. Это и объясняет низкое значение энергии для стабильного дефекта упаковки. Для рассмотренного случая, по-видимому, оба типа связей Fe-Fe и C-Fe влияют на величину энергии стабильного ДУ, хотя конечно число атомов углерода и число связей C-Fe на элементарную ячейку вблизи ДУ существенно меньше, чем Fe-Fe.

Сопоставим расчетные данные для энергии стабильных и нестабильных ДУ для цементита с литературными данными для других металлов. Наиболее низкое значение энергии стабильного дефекта упаковки для цементита получено для сдвига $\sim(0,43-0,44)[010]$ в плоскости (001), сечения I, II, где $\gamma_{[010]} = (0,460 - 0,590)$ Дж/м². Такое же, относительно низкое значение, получено для плоскости (100), сечение I, для сдвига, характеризуемого вектором $AA_3 \sim 0,12[014]$ (табл. 3.3), $\gamma_{AA_3} = 0,470$ Дж/м². Указанные данные, полученные для цементита, сравнимы по величине со значением $\gamma_{ДУ}$ для некоторых чистых металлов (Pt, Pd, Al, Pb, Ni $\gamma_{ДУ} = 0,150 - 0,400$ Дж/м²). Для этих же дефектов упаковки получены наиболее низкие значения энергии нестабильных дефектов упаковки в цементите, которые изменяются в пределах $\gamma_{us} = (2,2 - 2,9)$ Дж/м².

Значения энергий нестабильных дефектов упаковки для чистых металлов изменяются в пределах $\gamma_{us} \sim 0,100 - 0,300$ Дж/м², для Ni₃Al $\gamma_{us} = 0,350$ Дж/м² [15, 16], для Ti₃Al самое низкое значение $\gamma_{us} = 0,409$ Дж/м² [17]. Таким образом, для цементита даже самые низкие значения γ_{us} в несколько раз превышают значения, полученные для чистых металлов и упорядоченных сплавов. Значения же γ_{us} в десятки электрон-вольт (см. табл. 3.2, 3.4, 3.6) означают, что сдвиги вдоль данных направлений вряд ли осуществимы. Высокие значения γ_{us} препятствуют формированию пластической зоны в цементите. Действительно, экспериментально установлено, что в зернистом перлите деформация цементита начинается только после деформации на степени $\sim (10-20)\%$, когда возрастают внутренние напряжения, обусловленные скоплениями дислокаций на межфазной границе феррит-цементит [18, 19]. Наиболее легкой модой деформации как при экспериментальном исследовании [18], так и при атомистическом моделировании цементита является образование протяженных дефектов упаковки $[010](001)$.

В [18] при электронно-микроскопическом исследовании деформированного цементита нами было обнаружено скопление из расщепленных дислокаций с вектором Бюргерса $[010]$ в плоскости (001). Была предпринята попытка определить ширину расщепления этих дислокаций, которая оказалась равной $d \sim 0,059$ мкм. Следует, однако, отметить, что речь идет скорее о ширине изображения дислокации, чем о ширине ее расщепления. При малой величине расщепления правильно было бы сопоставить расчетное ТЭФ (теоретические электронно-микроскопические фотографии) и реальные электронно-микроскопические

изображения, что само по себе не просто. Для измеренной ширины изображения дислокации была рассчитана энергия ДУ с использованием изотропной теории упругости, что также не справедливо для кристалла Fe_3C , который обладает значительной кристаллографической анизотропией. Полученное в [18] значение энергии ДУ $\gamma \sim 0,013 \text{ Дж/м}^2$ существенно ниже рассчитанного в настоящей работе (с использованием методов МД и *ab initio*), и его следует воспринимать скорее как нижнюю границу значения энергии ДУ в этой плоскости.

Результаты атомистического моделирования показали, что полная дислокация с минимальным вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[100]$ является не расщепленной в рассмотренных плоскостях. Можно ожидать, что ее движение будет происходить в плоскости (010), сечение I, поскольку в этом случае получено сравнительно низкое значение энергии нестабильного ДУ (табл.3.6), следовательно, более легкое формирование пластической зоны. В настоящее время нет надежных экспериментальных данных об определении одновременно вектора Бюргерса и плоскости скольжения $[100](010)$, однако в [20] отмечается, что вероятность наблюдения плоскости (010), в которой осуществляется деформация цемента, велика.

Для дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[010]$ предпочтительной является плоскость скольжения (001). В этой плоскости дислокация $[010]$ расщеплена (реакция (3.1)) и установлено самое низкое значение энергии нестабильного дефекта упаковки. В плоскости (100) значение γ_{us} существенно выше, отсутствует и расщепление $[010]$ дислокации на частичные дислокации, поэтому можно считать, что вероятность реализации данной моды деформации мала.

Наиболее низкие значения энергии стабильного и нестабильного дефектов упаковки для полной дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[001]$ получены в плоскости (100). Реакция (3.2) расщепления этой дислокации является энергетически выгодной, однако величина расщепления невелика, так как значение энергии ДУ достаточно высоко ($0,71\text{--}1,25 \text{ Дж/м}^2$). Из-за высокого значения γ_{us} затруднено движение этих дислокаций. В плоскости (010) значения энергий стабильного и нестабильного ДУ для дислокации с вектором Бюргерса $[001]$ значительно выше, движение дислокации $[001](010)$ вряд ли осуществимо. Таким образом, результаты расчетов энергий дефектов упаковки в плоскостях (100), (010) и (001) цемента показали, что наиболее легкой модой деформации для полных дислокаций является скольжение дис-

локаций с вектором Бюргерса $[010]$ в плоскости (001) . При больших степенях деформации и более высоком уровне внутренних локальных напряжений можно ожидать скольжения дислокаций с вектором Бюргерса $[001]$ в плоскости (010) . Еще более высоким сопротивлением пластическому течению обладают дислокации с вектором Бюргерса $[100]$ в плоскости (010) цемента. Протяженные ДУ образуются в плоскостях (001) , вектор сдвига $\sim 1/2[010]$. Возможно также образование протяженных ДУ в плоскости (100) , вектор сдвига $\sim 1/3[011]$.

3.3. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ В ПЛОСКОСТЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВЕКТОР $[010]$ ЦЕМЕНТА

Плоскости, содержащие вектор $[010]$ цемента имеют тип $(l0k)$. В каждой из этих плоскостей выбирались два взаимно перпендикулярных вектора $[010]$ и $[-k0l]$, которые вместе с нормалью к плоскости $(l0k)$, определяемой как векторное произведение первого вектора на второй, задают базис для построения модельного кристаллита. Величины трансляции вдоль трех выбранных базисных векторов имеют вид: $B0$, $\sqrt{(A0 \cdot k)^2 + (C0 \cdot l)^2}$, $1/\sqrt{(l/A0)^2 + (k/C0)^2}$. Модельный кристаллит содержал 10×5 элементарных ячеек в плоскости дефекта и 20 элементарных ячеек в направлении, перпендикулярном плоскости ДУ и состоял из атомов двух сортов (Fe и C), упорядоченных в соответствии со сверхструктурой Fe_3C . При образовании планарного дефекта верхняя половина кристаллита, выше плоскости залегания дефекта, сдвигалась относительно нижней на вектор сдвига, принадлежащий этой плоскости. В плоскостях $(l0k)$ вектор сдвига равен $\mathbf{f}_{(l0k)} = x[010] + y[-k0l]$.

На рис. 3.10 показано расположение атомов в различных сечениях плоскостей (103) - (а); (101) - (б); (102) - (в); (201) - (г); (301) - (д). Крупными (атомы Fe) и мелкими (атомы C) символами обозначены атомы, лежащие на различных уровнях плоскостей $(l0k)$. Расстояния вдоль координатных осей нормированы на длину векторов трансляции вдоль соответствующих направлений. На длине трансляции вдоль нормали к плоскостям (103) , (101) и (301) находится 8 сечений, в плоскостях (102) и (201) – 16 сечений.

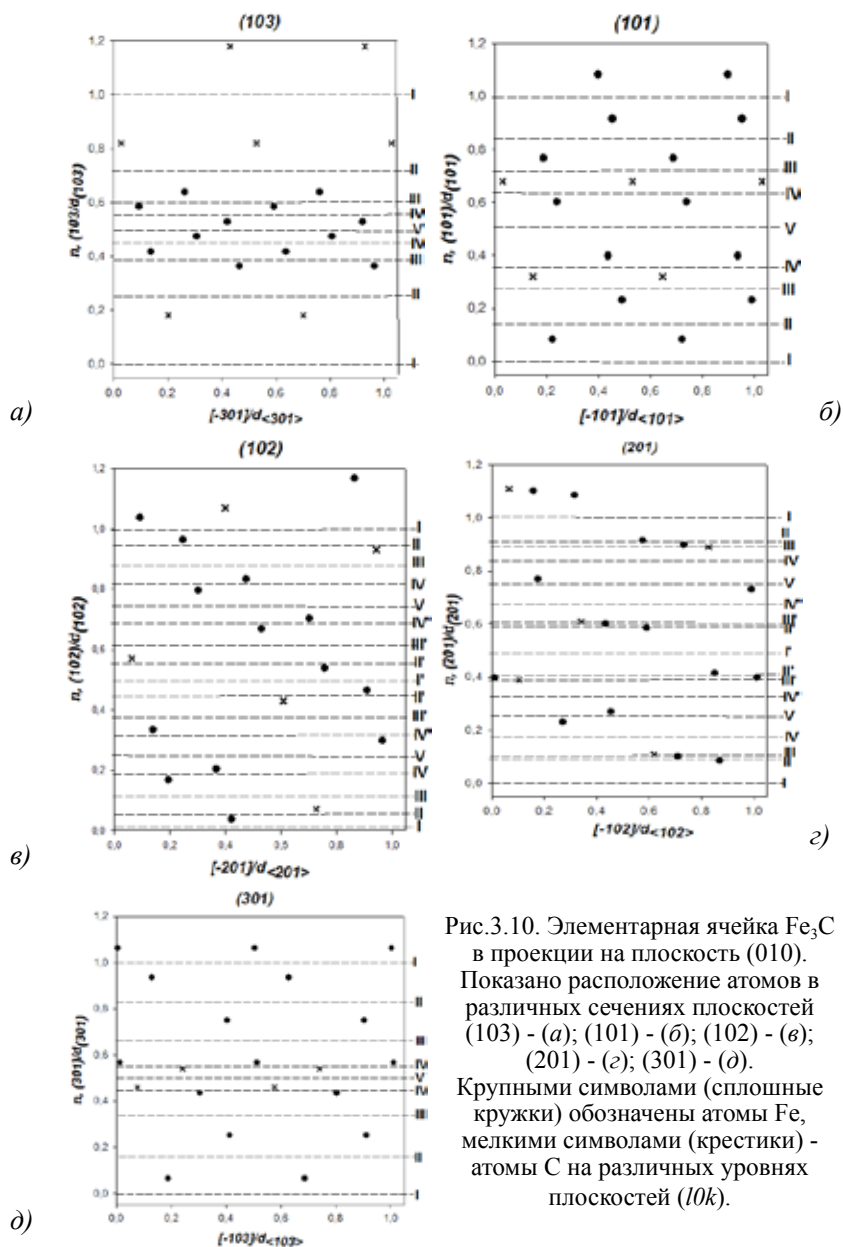


Рис.3.10. Элементарная ячейка Fe_3C в проекции на плоскость (010).

Показано расположение атомов в различных сечениях плоскостей (103) - (а); (101) - (б); (102) - (в); (201) - (г); (301) - (д).

Крупными символами (сплошные кружки) обозначены атомы Fe, мелкими символами (крестики) - атомы C на различных уровнях плоскостей ($10k$).

В табл. 3.7 даны межплоскостные расстояния для различных сечений рассмотренных плоскостей цементита, указан также сорт атомов, которые расположены на ближайших к данному сечению плоскостях. В плоскостях (102) и (201) существуют сечения I и I' (аналогично II и II', III и III', IV и IV'), которые являются симметричными относительно замены $X \rightarrow -X$. Каждая пара сечений характеризуется одинаковым межплоскостным расстоянием, распределением атомов и отличается только симметрией γ -поверхности. Из табл. 3.7 видно, что межплоскостные расстояния для различных сечений могут отличаться более, чем на порядок. Это существенно сказывается на значениях энергий обобщенных дефектов упаковки. Для очень близко расположенных плоскостей значения энергии ДУ столь велики, что вряд ли могут быть реализованы экспериментально. В дальнейшем рассмотрим только те сечения, которые имеют сравнительно низкие энергии ДУ.

Таблица 3.7.

Межплоскостные расстояния для различных сечений плоскостей (103), (102), (101), (201) и (301) цементита. Указано заполнение атомами Fe и C ближайших к данному сечению плоскостей.

Тип сечения	Плоскости				
	d(103), A	d(101), A	d(102), A	d(201), A	d(301), A
I, I'	0,686 (C-C)	0,538 (Fe-Fe)	0,190 (Fe-Fe)	0,349 (Fe-Fe)	0,183 (Fe-Fe)
II, II'	0,347 (C-Fe)	0,600 (Fe-Fe)	0,085 (Fe-C)	0,035 (Fe-Fe)	0,267 (Fe-Fe)
III, III'	0,105 (Fe-Fe)	0,319 (Fe-C)	0,249 (C-Fe)	0,019 (Fe-C)	0,261 (Fe-Fe)
IV, IV'	0,105 (Fe-Fe)	0,282 (C-Fe)	0,093 (Fe-Fe)	0,251 (C-Fe)	0,037 (Fe-C)
V	0,107 (Fe-Fe)	0,737 (Fe-Fe)	0,242 (Fe-Fe)	0,079 (Fe-Fe)	0,114 (C-C)

На рис.3.11 представлены изоэнергетические контурные карты значений энергий обобщенных ДУ (γ -поверхности) для сечений I - V. Линиями обозначены уровни постоянной энергии ДУ. Для плотноупакованных сечений I и II все значения на γ -поверхности не превосходят 10 Дж/м², тогда как для остальных сечений в точках максимумов энергии обобщенных ДУ достигают очень больших значений в десятки и сотни Дж/м², что соответствует образованию дефектов нагромождения. Отличительной чертой обобщенных ДУ во всех сечениях является множественность локальных минимумов. Значения энергии ДУ в точках локальных минимумов для всех сечений приведены в табл. 3.8, 3.9. Видно, что во всех случаях учет релаксации решетки приводит к существенному понижению энергии ДУ. Самые низкие значения энергии выделены в таблицах жирным шрифтом. 15 точек локальных минимумов имеют значения энергии <0,4 Дж/м², а в точке В₃, сечение II, значение энергии ДУ равно $\gamma=0,28$ Дж/м², что сопоставимо со значениями для ГЦК металлов. Все выделенные точки имеют значения энергии ДУ ниже, чем в наиболее плотно упакованной плоскости (001) цементита (табл. 3.1, 3.2).

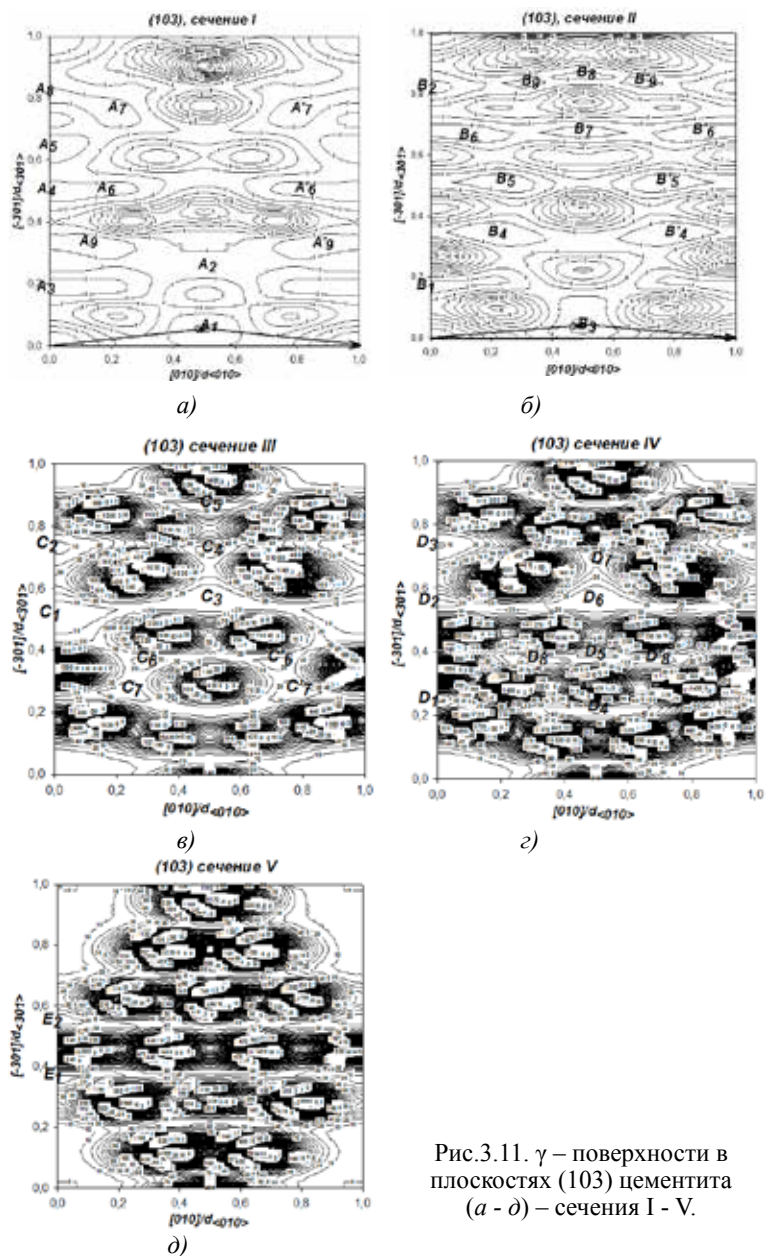


Рис.3.11. γ – поверхности в плоскостях (103) цементита
(а - д) – сечения I - V.

Таблица 3.8.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta y/B_0$, $\Delta z/d_{\langle 301 \rangle}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях I - II плоскости (103) цементита

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B_0$	$\Delta z/d_{\langle 301 \rangle}$	γ_{us} , Дж/м ²
A₁	3,56	0,5	0,065	4,06
рел	0,62	~1/2[010]		
Сечение I A₂	3,37	0,50	0,26	6,04
рел	0,50	~1/4[-321]		
A₃	1,49	0,00	0,19	3,49
рел	0,41	~1/5[-301]		
A₄	1,59	0,00	0,50	3,47
рел	0,38	~1/2[-301]		
A₅	1,16	0,00	0,64	3,47
рел	0,40	~0,65[-301]		
A₆	1,54	0,20	0,50	-
рел	0,39	~1/10[-15.2.5]		
A₇	1,45	0,20	0,76	3,37
рел	0,44	~0,2[3.1.-1]		
A₈	1,62	0,00	0,81	2,83
рел	0,36	~0,81 [-301]		
A₉	2,11	0,10	0,33	3,65
рел	0,38	~ 1/9[-913]		
B₁	2,48	0,00	0,17	4,64
рел	0,33	~0,17[-301]		
B₂	2,55	0,00	0,82	4,21
рел	0,34	~0,82[-301]		
Сечение II B₃	2,76	0,50	0,03	5,02
рел	0,28	~1/2[010]		
B₄	3,05	0,21	0,34	6,45
рел	0,48	~1/100[-51.10.17]		
B₅	2,10	0,23	0,51	-
рел	0,46	~0,2[-612]		
B₆	3,29	0,11	0,67	5,66
рел	0,32	~0,11[9.1.-3]		
B₇	3,63	0,50	0,67	-
рел	0,92	~1/10[20.5.-7]		9,05
B₈	3,57	0,50	0,86	
рел	0,42	~1/10[26.5.-9]		7,56
B₉	3,56	0,33	0,84	
рел	0,52	~0,12[21.3.-7]		

Таблица 3.9.

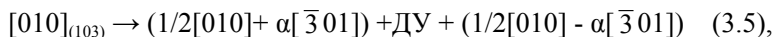
Энергии (γ , Дж/м²) и сдвиги ($\Delta y/B_0$, $\Delta z[-301]/d_{<301>}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки в сечениях III - V плоскости (103)

цементита

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B_0$	$\Delta z/d_{<301>}$
C₁	3,83	0,00	0,51
рел	0,80		
C₂	8,21	0,00	0,73
Сечение III рел	1,09		
C₃	11,69		
рел	0,38	0,50	0,56
C₄	23,55		
рел	0,62	0,50	0,72
C₅	22,42		
рел	0,45	0,50	0,86
C₆	16,80		
рел	0,33	0,29	0,35
C₇	12,96		
рел	0,86	0,22	0,26
D₁	38,8	0,00	0,24
Сечение IV рел	0,31		
D₂	15,88		
рел	0,66	0,00	0,55
D₃	9,36		
рел	0,67	0,00	0,74
D₄	29,14		
рел	0,36	0,50	0,21
D₅	26,93		
рел	0,56	0,50	0,38
D₆	11,58		
рел	0,38	0,50	0,56
D₇	35,69		
рел	1,09	0,50	0,70
D₈	23,39		
рел	0,84	0,32	0,37
E₁	15,49	0,00	0,36
рел	0,31		
Сечение V E₂	13,75	0,00	0,55
рел	0,57		

Способность дислокации к скольжению в данной плоскости может быть оценена по величине энергии нестабильного ДУ γ_{us} . В табл. 3.8 приведены значения γ_{us} для сечений I и II. Можно отметить, что в целом значения γ_{us} в сечении II выше, чем в сечении I, что обусловлено, по-видимому, меньшим межплоскостным расстоянием d_2 . Для сечений III-V значения энергий нестабильных ДУ для всех точек, отвечающих локальному минимуму (рис. 3.11, в-д, табл. 3.9), очень высоки (выше или существенно выше 10 Дж/м²). Поэтому образование протяженных ДУ или дислокаций в этих сечениях вряд ли возможно, несмотря на то, что значения энергии ДУ в точках локальных минимумов C_3 , C_6 (сечение III), D_1 , D_4 (сечение IV), E_1 (сечение V) достаточно низкие.

В сечениях I и II плоскости (103) цементита можно ожидать расщепления дислокации с вектором Бюргерса [010] на две частичные в соответствии с реакцией



где $\alpha=0,065$, точка A_1 в сечении I и $\alpha=0,03$, точка B_3 в сечении II.

Дефекты упаковки в плоскости (101) цементита. Существует пять не эквивалентных по энергии сечений в плоскости (101). Для наиболее плотно упакованных сечений I, II, V ближайшие плоскости содержат только атомы Fe. Расстояние между атомными плоскостями для этих сечений мало и равно $d_1=0,538 \text{ \AA}$, $d_2=0,600 \text{ \AA}$ и $d_5=0,737 \text{ \AA}$ (табл. 3.7, рис. 3.10). Для сечений III и IV ближайшие плоскости образованы как атомами углерода, так и атомами Fe. Расстояние между этими атомными плоскостями равно $d_3=0,319 \text{ \AA}$ и $d_4=0,282 \text{ \AA}$. Суммарное же расстояние между ближайшими плоскостями, содержащими только атомы Fe, равно $d_3 + d_4=0,601 \text{ \AA}$, что сопоставимо с межплоскостными расстояниями Fe-Fe для других сечений (101).

На рис. 3.12 представлены изоэнергетические контурные карты значений энергий обобщенных ДУ (γ -поверхности) для сечений I – V плоскости (101). Линиями обозначены уровни постоянной энергии ДУ. Отличительной чертой обобщенных ДУ во всех сечениях является их симметрия относительно замены $X \rightarrow -X$, т.е. относительно направления [010]. Можно отметить также похожую топологию расположения изоэнергетических линий для сечений III и IV, что свидетельствует о более существенном влиянии взаимодействия пар атомов Fe-Fe по сравнению с Fe-C в формировании структуры γ -поверхностей. В целом структура γ -поверхностей в плоскостях (101) существенно проще,

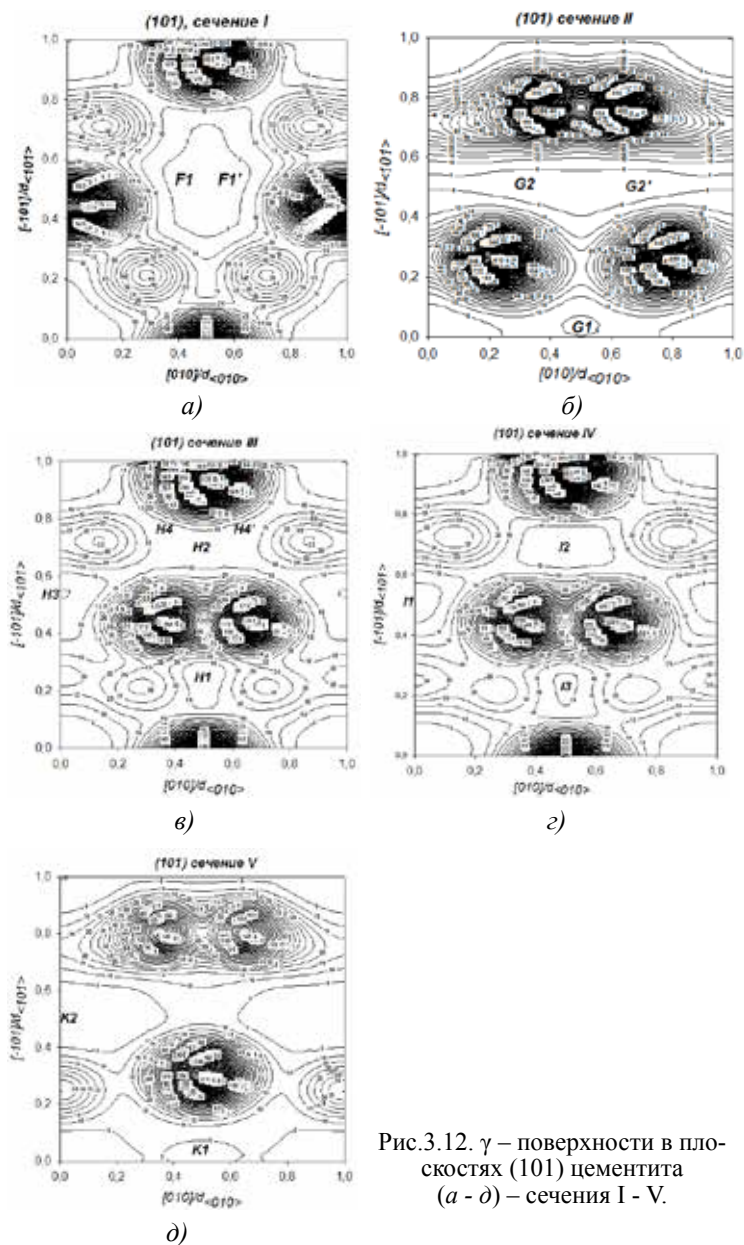


Рис.3.12. γ – поверхности в плоскостях (101) цементита
(а - д) – сечения I - V.

чем в (103). Так для системы плоскостей (101) суммарное число локальных минимумов 12, тогда как для системы плоскостей (103) – 35. Значения энергии ДУ в точках локальных минимумов для всех сечений плоскости (101) приведены в табл.3.10. Низкие значения энергии выделены в таблицах жирным шрифтом. Самые низкие значения энергии ДУ получены во всех точках локальных минимумов наиболее плотно упакованных сечений I, II, V. Значения энергии в этих точках изменяются в пределах от $\gamma=0,39$ Дж/м² до $\gamma=0,62$ Дж/м². Можно отметить полосу низких значений обобщенных ДУ (<10 Дж/м²), параллельных направлению [010] на уровне $1/2[\bar{1}01]$ в сечениях I и V плоскости (101) цемента, рис. 3.12 (б,д)

Способность дислокации к скольжению в данной плоскости может быть оценена по величине энергии нестабильного ДУ γ_{us} . В табл.3.10 приведены значения γ_{us} для различных сечений плоскости (101). Можно отметить, что в целом значения γ_{us} выше ~ 10 Дж/м², что должно существенно затруднять движение дислокаций или протяженных дефектов упаковки в этих плоскостях. Сравнительно низкие значения γ_{us} получены (табл. 3.10) лишь в точках G_1 , сечение II ($\gamma_{us}=6,18$ Дж/м²) и K_1 , сечение V ($\gamma_{us}=5,31$ Дж/м²).

В сечениях II и V плоскости (101) цемента можно ожидать расщепления дислокации с вектором Бюргерса [010] на две частичные в соответствии с реакцией

$$[010]_{(101)} \rightarrow (1/2[010] + \alpha[\bar{1}01]) + \text{ДУ} + (1/2[010] - \alpha[\bar{1}01]) \quad (3.6),$$

где $\alpha=0,04$, точка G_1 в сечении II и $\alpha=0,01$, точка K_1 в сечении V. В сечениях III, IV и V возможно расщепление полной дислокации с вектором Бюргерса $[\bar{1}01]$ на две частичные дислокации в соответствии с реакцией

$$[\bar{1}01]_{(101)} \rightarrow \alpha[\bar{1}01] + \text{ДУ} + (1-\alpha)[\bar{1}01] \quad (3.7),$$

где $\alpha = 0,54$ в сечении III (точка H_3), $\alpha = 0,51$ в сечении IV (точка I_1) и $\alpha = 0,49$ в сечении V (точка K_2).

Таблица 3.10.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta y/B_0$, $\Delta z[-101]/d_{<101>}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях I - III и V плоскости (101) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B_0$	$\Delta z/d$	γ_{us} , Дж/м ²
Сечение IF ₁	3,77	0,42	0,54	> 10
рел	0,48			
Сечение IIG ₁	4,49	0,50	0,04	6,18
рел	0,62			
G ₂	3,03	0,32	0,51	> 10
рел	0,42			
H ₁	10,63	0,50	0,26	> 10
рел	1,53			
H ₂	12,51	0,50	0,69	> 10
рел	1,43			
Сечение III H ₃	4,78	0,00	0,54	>10
рел	0,55			
H ₄	11,57	0,37	0,75	>10
Рел	1,14			
I ₁	2,79	0,00	0,51	> 10
рел	0,39			
Сечение IV I ₂	5,56	0,50	0,71	> 10
рел	0,86			
I ₃	8,74	0,50	0,25	> 10
рел	1,33			
K ₁	3,85	0,50	0,01	5,31
рел	0,39			
Сечение V K ₂	1,31	0,00	0,49	16,28
рел	0,41			

Дефекты упаковки в плоскостях (102), (201) и (301) цемента.

Межплоскостные расстояния в плоскостях (102), (201) и (301) цемента существенно меньше (табл. 3.7), чем в (103) и (101). В плоскости (102) наиболее плотно упакованным является сечение III, $d_3=0,249 \text{ \AA}$, в плоскости (201) – сечение I, $d_1=0,349 \text{ \AA}$, в плоскости (301) – сечение II,

$d_2=0,267 \text{ \AA}$. Именно в этих сечениях получены самые низкие значения энергий стабильных дефектов упаковки.

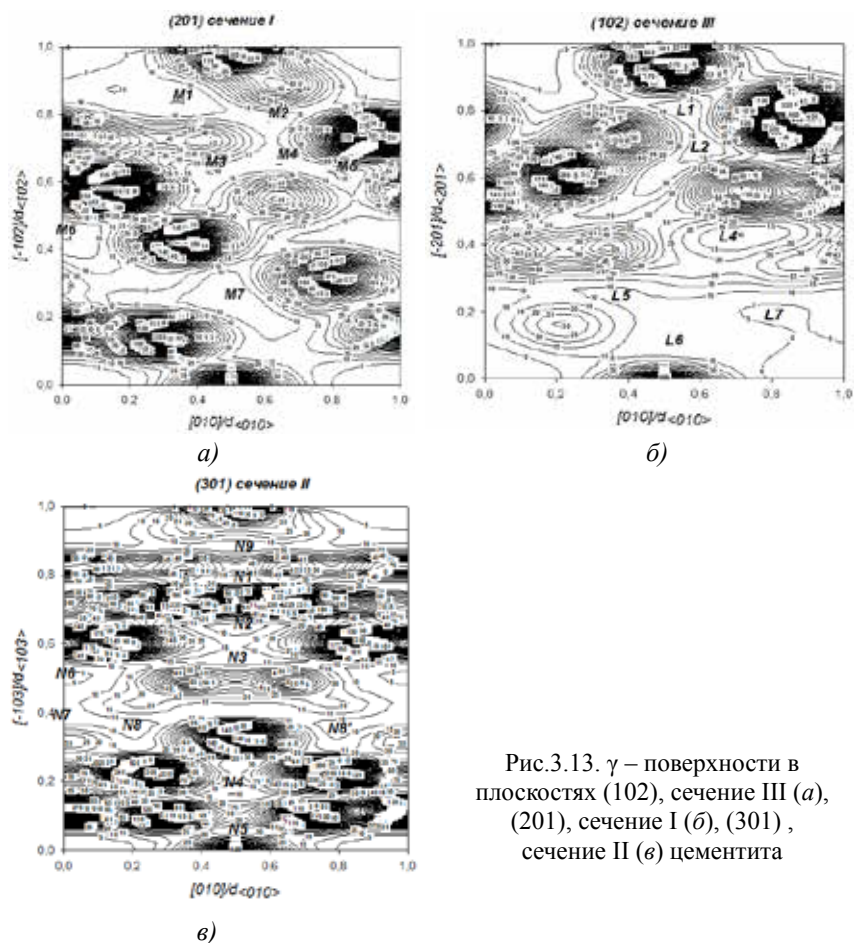


Рис.3.13. γ – поверхности в плоскостях (102), сечение III (a), (201), сечение I (б), (301), сечение II (в) цемента

Для этих сечений на рис.3.13 представлены γ - поверхности, в табл. 3.11-3.13 – значения энергий ДУ (в том числе с учетом релаксации) в точках локальных минимумов энергии, а также энергии нестабильных ДУ. В других сечениях этих плоскостей значения энергий ДУ изменяются в пределах $0,73 - 2,57 \text{ Дж/м}^2$, и являются слишком высокими для экспериментальной реализации.

Таблица 3.11.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta y/B0$, $\Delta z[-201]/d_{<101>}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечении III плоскости (102) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B0$	$\Delta z/d_{<301>}$	γ_{us} , Дж/м ²
L ₁	10,56	0,55	0,81	> 10
рел	1,23			
L ₂	11,17	0,61	0,69	> 10
Сечение III рел	1,08			
L ₃	22,07			
рел	1,14	0,91	0,65	> 10
	9,93			
L ₄	1,28	0,70	0,42	> 10
рел	8,54			
L ₅	0,78	0,37	0,25	> 10
рел	5,61			
L ₆	0,87	0,53	0,11	7,71
рел	4,22			
L ₇	0,55	0,80	0,20	5,23
рел		~0,2[-2-11]		

Для всех сечений плоскости (102), например точка L6 на рис. 3.13 а, существуют локальные минимумы, предполагающие расщепление полной дислокации с вектором Бюргерса [010] на две частичные в соответствии с реакцией



Параметр β изменяется в пределах 0,49 – 0,53, параметр α - в пределах от $\alpha=-0,17$ до $\alpha=0,11$. Аналогичные реакции могут быть написаны для расщепления дислокации с вектором Бюргерса [010] в сечениях II-V плоскости (201) и сечениях I-V плоскости (301). На рис.3.13 в этому расщеплению соответствует точка N₅. Соответствующие реакции могут быть записаны в виде



Таблица 3.12.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta y/B0$, $\Delta z[-102]/d_{<102>}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечении I плоскости (201) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B0$	$\Delta z/d_{<102>}$	γ_{us} , Дж/м ²
M₁	4,85	0,34	0,83	> 10
рел	0,96			
M₂	9,77	0,61	0,78	> 10
Сечение I рел	0,52			
M₃	9,64			
рел	1,29	0,44	0,63	> 10
	9,64			
M₄	1,32	0,63	0,66	> 10
рел	9,05			
M₅	0,56	0,83	0,62	> 10
рел	4,94			
M₆	1,04	0,01	0,43	> 10
рел	5,40			
M₇	0,78	0,46	0,25	> 10
рел				

Таблица 3.13.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta y/B0$, $\Delta z[-103]/d_{<103>}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечении II плоскости (301) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta y/B0$	$\Delta z/d_{<103>}$	γ_{us} , Дж/м ²
N₁	23,87	0,50	0,78	> 10
рел	0,68			
N₂	7,39	0,50	0,65	> 10
Сечение II рел	1,30			
N₃	11,82			
рел	1,31	0,50	0,55	> 10
N₄	9,96			
рел	1,25	0,50	0,16	> 10
N₅	15,07			
рел	1,16	0,50	0,06	> 10
N₆	4,18			
рел	0,61	0,00	0,51	> 10
N₇	6,97			
рел	1,33	0,00	0,39	> 10
N₈	7,46			
рел	1,32	0,19	0,36	> 10
N₉	10,56			
рел	0,81	0,50	0,88	> 10

Параметр β в (3.9) лежит в интервале 0,40-0,52, в формуле (3.10) параметр $\beta = 0,5$. Параметр α изменяется в пределах от $\alpha = -0,17$ до $\alpha = 0,09$. Сравнительно низкое значение энергии нестабильного ДУ получено только для плоскости (102), для остальных вариантов как значение γ_{us} , так и значение энергии локального ДУ высоки, так что реализация расщеплений дислокации с вектором Бюргеса [010] в соответствии с реакциями (3.8-3.10) вряд ли возможна.

Можно отметить еще точку локального минимума L_7 в сечении III плоскости (102), для которой получены сравнительно низкие значения энергий локального минимума (табл.3.11) $\gamma(\text{ДУ}) = 0,55 \text{ Дж/м}^2$ и $\gamma_{us} = 5,23 \text{ Дж/м}^2$, что свидетельствует о возможности распространения протяженного дефекта упаковки, который характеризуется сдвигом $b_p \sim 0,2[\bar{2}\bar{1}1]$.

Таким образом, в наиболее плотно упакованных сечениях I и II плоскости (103), а также в сечениях II и V плоскости (101) возможно расщепление полной дислокации с вектором Бюргерса [010] на две частичные дислокации, связанные полосой дефекта упаковки (реакции (3.5) и (3.6)). Можно отметить особенность расщепления дислокации $[010] = b_{p1} + b_{p2}$ в плоскостях (101) и (103) на две частичные дислокации b_{p1} и b_{p2} . Каждый из векторов Бюргерса частичных дислокаций может быть представлен в виде $b_{p1} = 1/2[010] + \Delta b$, где $\Delta b = (0,03-0,06)[\bar{3}01]$ для плоскости (103) и $\Delta b = (0,01-0,04)[\bar{1}01]$ для плоскости (101). Наиболее низкие значения энергий ДУ получены в сечении II плоскости (103) – $\gamma_{(103)} = 0,28 \text{ Дж/м}^2$ и сечении V плоскости (101) – $\gamma_{(101)} = 0,39 \text{ Дж/м}^2$. Для этих же плоскостей получены сравнительно низкие значения энергий нестабильных дефектов упаковки, равные $\gamma_{us} = 5,02 \text{ Дж/м}^2$ и $\gamma_{us} = 5,31 \text{ Дж/м}^2$, соответственно. Подобные расщепления дислокации с вектором Бюргерса $b = [010]$ получены также в плоскости (001) при МД моделировании (раздел 3.2). Для плоскости (001) значения энергии ДУ $\gamma_{(001)} = 0,46 - 0,59 \text{ Дж/м}^2$ в точках локальных минимумов выше, чем для плоскостей (103) и (101), однако значения энергий нестабильных ДУ ниже $\gamma_{us} = 2,21-2,91 \text{ Дж/м}^2$. По-видимому, последнее обстоятельство оказалось более существенным, поскольку экспериментально при деформации глобулярного цемента наблюдались расщепленные дислокации с вектором Бюргерса [010] и дефекты упаковки в плоскости (001) цемента [5, 18].

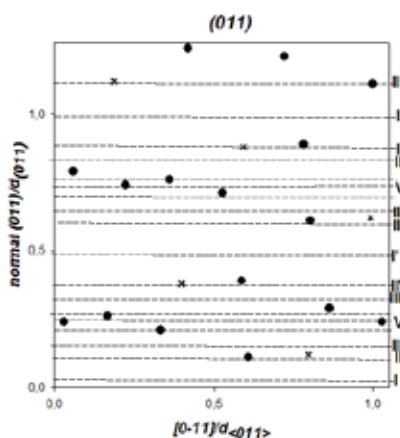
Для плоскостей с высокими индексами (hkl) в общем случае уменьшаются межплоскостные расстояния, на γ -поверхностях число локальных минимумов увеличивается, они становятся мельче и их появление в значительной степени отражает сложную структуру решетки цементита и соответствующих плоскостей. Так для плоскостей (101) число минимумов изменяется в пределах от 2-4, для плоскостей (102) и (201) максимальное значение равно 7, тогда как для плоскостей (103) и (301) максимальное значение равно 9. В той же последовательности, кроме плоскости (103), изменяются и значения энергий стабильных и нестабильных дефектов упаковки. Плоскость (103) является выделенной среди рассмотренных ярко выраженной анизотропией распределения межплоскостных расстояний в различных ее сечениях (табл.3.7). Межплоскостные расстояния в сечениях I и II плоскости (103) сопоставимы не только с расстояниями для плоскости (101), но и с «кубическими» плоскостями (100), (010) и (001). Это приводит к существованию в сечениях I и II плоскости (103) большого числа локальных минимумов с низкими значениями энергий стабильных и нестабильных дефектов упаковки (табл.3.8). В сечении I низкие значения энергий стабильных ДУ $\gamma = 0,36-0,41$ Дж/м² и нестабильных ДУ $\gamma_{us} = 2,93-3,49$ Дж/м² получены для точек A_3, A_4, A_5, A_8 , которые характеризуются вектором сдвига, параллельным направлению $[-301]$. В сечении II $\gamma = 0,33-0,34$ Дж/м² и $\gamma_{us} = 4,21-4,64$ Дж/м² получены для точек B_1 и B_2 , также характеризуемых вектором сдвига параллельным $[-301]$. Очень низкие значения энергии ДУ получены также в сечениях III-V (табл.3.9) плоскости (103) в точках $C_3, C_6, D_1, D_4, D_6, E_1$ ($\gamma = 0,31-0,38$ Дж/м²), однако эти точки характеризуются высокими (>10 Дж/м²) значениями энергий нестабильных ДУ. Роль всех этих низкоэнергетических дефектов упаковки требует более детального анализа и обсуждения возможности их экспериментальной реализации, что предполагается сделать в дальнейших исследованиях.

Достаточно низкие значения энергий ($\gamma_{ДУ} = 0,5$ Дж/м², $\gamma_{us} = 5,23$ Дж/м²) получены для плоскости (102), сечение III, и характеризуются вектором сдвига $\sim 0,2[-2-11]$. Несколько низкоэнергетических ДУ получено в плоскости (101), сечения II и V, но значения $\gamma_{us} > 10$ Дж/м², так что движение таких дефектов упаковки вряд ли возможно. Таким образом, возможным является распространение протяженных дефектов упаковки в плоскости (102).

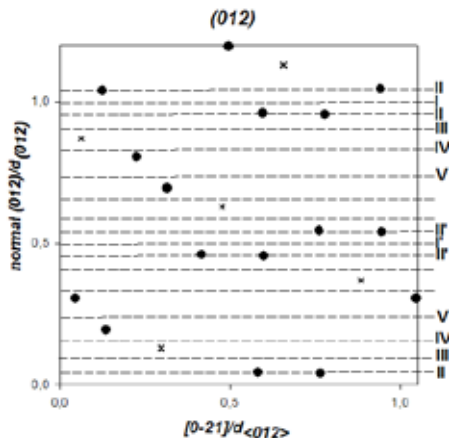
3.4. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ В ПЛОСКОСТЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВЕКТОР $[100]$ ЦЕМЕНТИТА

Плоскости, содержащие вектор $[100]$, имеют тип $(0kl)$. В каждой из этих плоскостей выбирались два взаимно перпендикулярных вектора $[100]$ и $[0-lk]$, которые вместе с нормалью к плоскости $(0kl)$, определяемой как векторное произведение первого вектора на второй, задают базис для построения модельного кристаллита. Величины трансляции вдоль трех выбранных базисных векторов имеют вид:

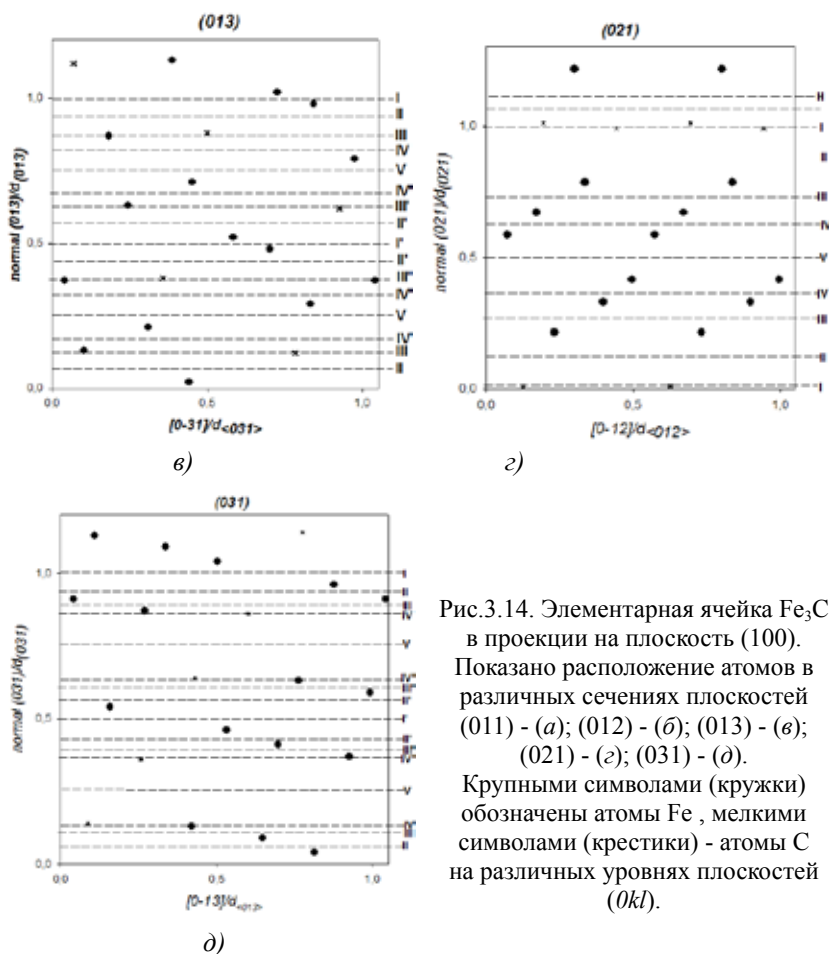
$A0, \sqrt{(B0 * l)^2 + (C0 * k)^2}, 1 / \sqrt{(k / B0)^2 + (l / C0)^2}$. Модельный кристаллит содержал 10×5 элементарных ячеек в плоскости дефекта и 20 элементарных ячеек в направлении, перпендикулярном плоскости ДУ и состоял из атомов двух сортов (Fe и C), упорядоченных в соответствии со сверхструктурой Fe_3C . При образовании планарного дефекта верхняя половина кристаллита, выше плоскости залегания дефекта, сдвигалась относительно нижней на вектор сдвига, принадлежащий этой плоскости. В плоскостях $(0kl)$ вектор сдвига равен $\mathbf{f}_{(0kl)} = x[100] + y[0-lk]$.



а)



б)



На рис.3.14 показано расположение атомов в различных сечениях плоскостей (011) - (а); (012) - (б); (013) - (в); (021) - (г); (031) - (д). Крупными (атомы Fe) и мелкими (атомы C) символами обозначены атомы, лежащие на различных уровнях плоскостей (0kl). Расстояния вдоль координатных осей нормированы на длину векторов трансляции вдоль соответствующих направлений. На длине трансляции вдоль нормали к плоскости (021) находится 8 сечений, в остальных плоскостях – 16.

Таблица 3.14.

Межплоскостные расстояния для различных сечений плоскостей (011), (012), (013), (021) и (031) цементита. Указано заполнение атомами Fe и C ближайших к данному сечению плоскостей.

	Плоскости				
Тип сечения	d(011), A	d(012), A	d(013), A	d(021), A	d(031), A
I, I'	0,872 (Fe-Fe)	0,215 (Fe-Fe)	0,078 (Fe-Fe)	0,047 (C-C)	0,131 (Fe-Fe)
II, II'	0,040 (Fe-C)	0,013 (Fe-Fe)	0,195 (Fe-C)	0,483 (C-Fe)	0,082 (Fe-Fe)
III, III'	0,357 (C-Fe)	0,229 (Fe-C)	0,019 (C-Fe)	0,271 (Fe-Fe)	0,065 (Fe-Fe)
IV, IV'	0,119 (Fe-Fe)	0,175 (C-Fe)	0,156 (Fe-Fe)	0,200 (Fe-Fe)	0,016 (Fe-C)
V	0,079 (Fe-Fe)	0,296 (Fe-Fe)	0,156 (Fe-Fe)	0,400 (Fe-Fe)	0,360 (C-C)

В табл. 3.14 даны межплоскостные расстояния для различных сечений рассмотренных плоскостей цементита, указан также сорт атомов, которые расположены на ближайших к данному сечению плоскостях. Сечения I и I' (аналогично II и II', III и III', IV и IV') являются симметричными относительно замены $X \rightarrow -X$. Каждая пара сечений характеризуется одинаковым межплоскостным расстоянием, распределением атомов и отличается только симметрией γ -поверхности. Из табл.3.14 видно, что межплоскостные расстояния для различных сечений могут отличаться более, чем на порядок. Это существенно сказывается на значениях энергий обобщенных дефектов упаковки. Для очень близко расположенных плоскостей значения энергии ДУ столь велики, что такие ДУ вряд ли могут быть реализованы экспериментально. В дальнейшем будут рассмотрены только те сечения, которые имеют сравнительно низкие энергии ДУ.

Дефекты упаковки в плоскости (011) цементита. На рис.3.15 представлены изоэнергетические контурные карты значений энергий обобщенных ДУ (γ -поверхности) для сечений I, II и III плоскости (011). Наиболее низкие значения энергии ДУ получены для сечения I, что определяется максимальным значением межплоскостного расстояния для этого сечения. γ -поверхности в сечениях II и III близки, хотя расстояние между ближайшими атомными плоскостями отличается существенно. Возможно, в этом случае существенную роль в определении энергетики ДУ играет расстояние между ближайшими плоскостями Fe-Fe, которое для сечений II и III совпадает. С подобным влиянием атомов Fe на величину энергии ДУ мы сталкивались и ранее, при расчетах γ -поверхностей в других плоскостях цементита.

Точками A1-A4, B1-B5, C1-C5 на рис.3.15 отмечены положения локальных минимумов на γ -поверхностях в сечениях I-III плоскости (011). В табл.3.15 суммированы значения энергий этих ДУ, как без релаксации, так и после проведения процедуры релаксации. Можно отметить существенное понижение энергии ДУ после проведения процедуры релаксации, что является характерной особенностью ДУ в структуре цемента.

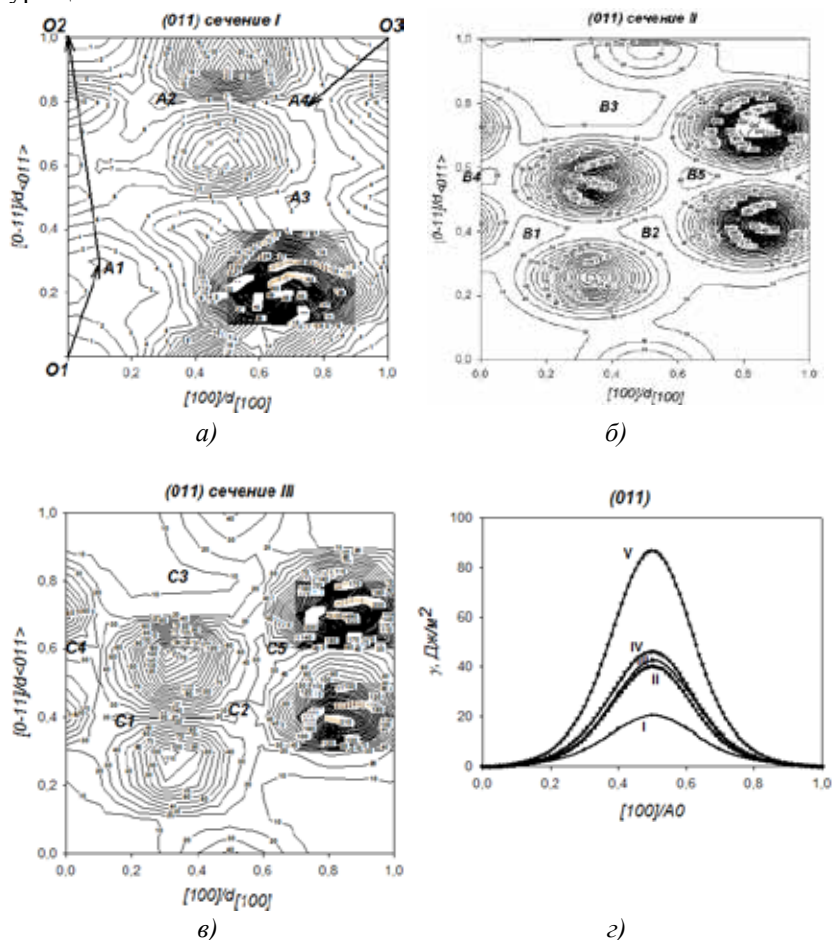


Рис.3.15. γ – поверхности в сечениях I-III (а-в); зависимость энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений (г) плоскости (011) цемента

В сечениях I и II жирным шрифтом выделены те значения энергии ДУ, которые сопоставимы по величине с энергиями ДУ для плоскости (001) цементита. Существование локального минимума вблизи точек A1, B4 и C4 (рис.3.15а-в) свидетельствует о возможности расщепления полной дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=[0-11]$ на две частичные дислокации. Реакция расщепления для точек B4 и C4 имеет вид

$$[0-11]_{(011)} \rightarrow \alpha[0-11] + \text{ДУ} + (1-\alpha)[0-11] \quad (3.11),$$

где параметр $\alpha=0,57$ для сечения II и $\alpha=0,60$ для сечения III. Поскольку значение энергии ДУ для точки C4 равно $0,87 \text{ Дж/м}^2$, то ширина такого расщепления невелика. Для точки A1 возможная реакция расщепления имеет вид

$$[0-11](011) \rightarrow 0,1[1-33] + \text{ДУ} + 0,1[-1-77] \quad (3.12).$$

Способность дислокации к скольжению в данной плоскости может быть оценена по величине энергии нестабильного ДУ γ_{us} (Табл. 3.15). В этой таблице приведены только некоторые значения γ_{us} , поскольку остальные значения очень велики ($>10 \text{ Дж/м}^2$), поэтому реально движение дислокаций вдоль таких направлений в плоскости вряд ли возможно. Сдвиг A1O2 характеризуется высоким значением $\gamma_{us} = 10,2 \text{ Дж/м}^2$. Сравнительно низкое значение $\gamma_{us} = 2,82 \text{ Дж/м}^2$ получено для сдвига частичной дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_{p1} \sim 0,1[1-33]$ и для частичной дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_{p2} \sim 0,31[-11-1]$ (сдвиги O1A1 и O3A4 на рис.3.15 а).

Вблизи траектории вдоль направления $[100]$ во всех сечениях плоскости (011) отсутствуют какие-либо локальные минимумы энергии, поэтому во всех сечениях этой плоскости дислокация с вектором Бюргерса $[100]$ является не расщепленной. На рис.3.15,г показано изменение энергии ДУ вдоль направления $[100]$. Самое низкое значение γ_{us} для движения этой дислокации получено для сечения I, но и в этом случае оно очень велико $\gamma_{us}=8,5 \text{ Дж/м}^2$, поэтому скольжение дислокации $[100]$ вряд ли будет реализовано.

Таким образом, результаты МД моделирования показывают, что единственной модой деформации цементита в плоскости (011) может быть распространение дефектов упаковки, характеризующихся частичными дислокациями с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_{p1} \sim 0,1[1-33]$ и $\mathbf{b}_{p2} \sim 0,3[-11-1]$ в наиболее плотно упакованном сечении I.

Таблица 3.15.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta x/A0$, $\Delta y[0-11]/d_{\langle 011 \rangle}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях I - III плоскости (011) цементита

	γ , Дж/м ²	$\Delta x/A0$	$\Delta y/d$	γ_{us} , Дж/м ²
A1	1,63	0,09	0,28	2,82 (O1A1) 10,2 (A1O2)
рел	0,31	~0,1[1-33]		
Сечение I A2	4,48	0,30	0,79	4,32 (O3A4)
рел	1,05	~0,1[38-8]		
A3	2,55	0,71	0,46	
рел	0,61	~0,23[3-22]		
A4	2,92	0,71	0,78	
рел	0,56	~0,3[-11-1]		
B1	13,82	0,16	0,40	5,37
рел	0,64	~0,08[2-55]		
B2	14,61	0,51	0,40	
рел	1,77	~0,1[5-44]		
Сечение II B3	5,44	0,39	0,79	
рел	0,79	~0,2[21-1]		84,88
B4	17,84	0,0	0,57	
рел	0,18	~0,44[01-1]		
B5	16,50	0,66	0,57	
рел	0,14	~0,2[32-2]		
C1	14,71	0,18	0,39	6,21
рел	1,18	~0,2[1-22]		
C2	16,47	0,49	0,40	
рел	1,27	~0,1[5-44]		
Сечение III C3	5,14	0,37	0,79	
рел	0,70	~0,05[74-4]		
C4	26,87	0,00	0,60	
рел	0,87	~0,4[01-1]		
	17,25	0,66	0,57	
C5	0,69	~0,34[-45-5]		
рел				

Дефекты упаковки в плоскости (012) цементита. На рис.3.16 (а, б) представлены γ -поверхности для сечений II и V плоскости (012),

в табл. 3.16 – значения энергий ДУ без релаксации и после релаксации в точках локальных минимумов и значения энергий нестабильных ДУ. Сечение V является наиболее плотно упакованным в данной системе плоскостей (табл.3.14), и именно в этом сечении получены наиболее низкие значения энергии ДУ в локальных минимумах. Значения энергии $\gamma = 0,33$ и $0,36$ Дж/м² (точки E3 и E4) вполне сопоставимы со значениями для чистых металлов и сплавов. Для остальных сечений значения энергии ДУ в точках локальных минимумов значительно выше. Для сечений I, III они превышают $\sim 3,0$ Дж/м², в сечении IV – $0,8$ Дж/м². Очень велики для всех сечений, в том числе и для наиболее плотно упакованного сечения V, значения энергии нестабильных ДУ при сдвиге вдоль прямой от нулевого положения до точки локального минимума. Наиболее низкое значение получено для точки E1 (табл. 3.16) $\gamma_{us}=13,5$ Дж/м², однако энергия ДУ соответствующего локального минимума высока $\gamma=0,89$ Дж/м², поэтому величина расщепления (показано стрелками на рис.3.16,б) очень мала.

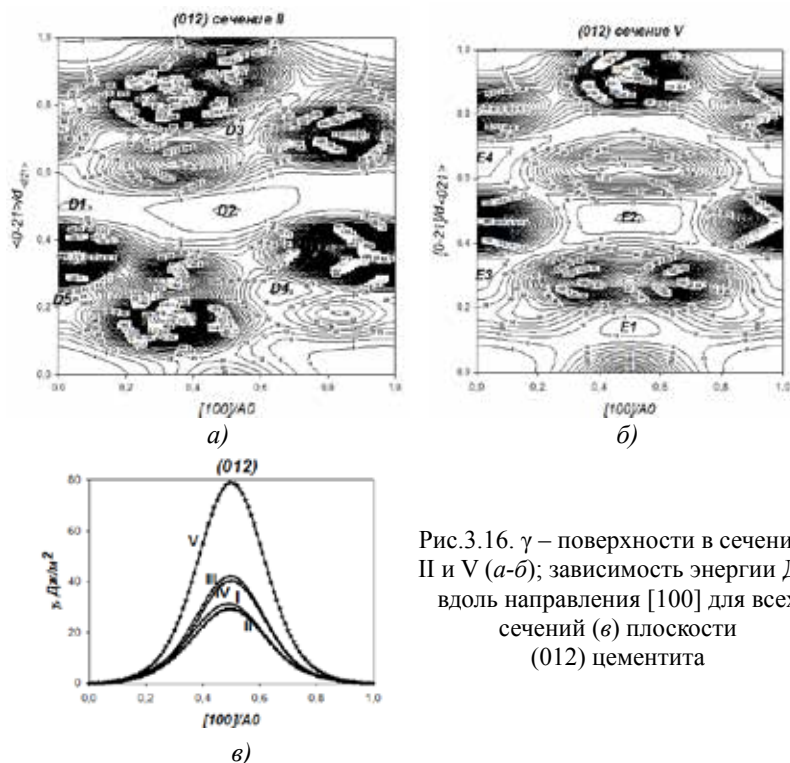


Рис.3.16. γ – поверхности в сечениях II и V (а-б); зависимость энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений (в) плоскости (012) цементита

Таблица 3.16.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta x/A_0$, $\Delta y[0-21]/d_{\langle 021 \rangle}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях II, IV, V плоскости (012) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta x/A_0$	$\Delta y/d$	γ_{us} , Дж/м ²
D1	7,63	0,04	0,50	
рел	4,72	$\sim 0,5[0-21]$		
D2	3,68	0,50	0,49	
рел	3,58	$\sim 0,5[1-21]$		
Сечение II D3	18,55	0,01	0,22	
рел	2,92	$\sim 0,2[0-21]$		
D4	11,22	0,66	0,25	
рел	4,76	$\sim 0,25[3-21]$		
D5	18,71	0,00	0,22	
рел	6,72	$\sim 0,2[0-21]$		
E1	7,33	0,50	0,15	13,5
рел	0,89	$\sim 0,15[3-21]$		75,3
E2	4,71	0,50	0,47	
рел	1,06	$\sim 0,5[1-21]$		27,17
Сечение V E3	10,83	0,00	0,33	
рел	0,33	$\sim 0,3 [0-21]$		155,02
E4	7,13	0,00	0,67	
рел	0,36	$\sim 0,37[02-1]$		

На рис.3.16, в дано изменение энергии ДУ вдоль направления [100] для всех сечений. Расстояние между атомными плоскостями в сечении II наименьшее в системе плоскостей (012), однако, при сдвиге вдоль направления [100] значение $\gamma_{us} = 23,1$ Дж/м² оказалось самым низким (рис.3,в). Можно отметить, что во всех сечениях плоскости (012) дислокация с вектором Бюргерса [100] является не расщепленной, т.к. вдоль самого этого направления, а также вблизи него отсутствуют локальные минимумы.

Дефекты упаковки в плоскости (013) цемента. На рис. 3.17 (а-в) представлены γ - поверхности для сечений II, IV и V плоскости (013), в табл.3.17 – значения энергий ДУ без релаксации и после релаксации в точках локальных минимумов и значения энергий нестабильных ДУ.

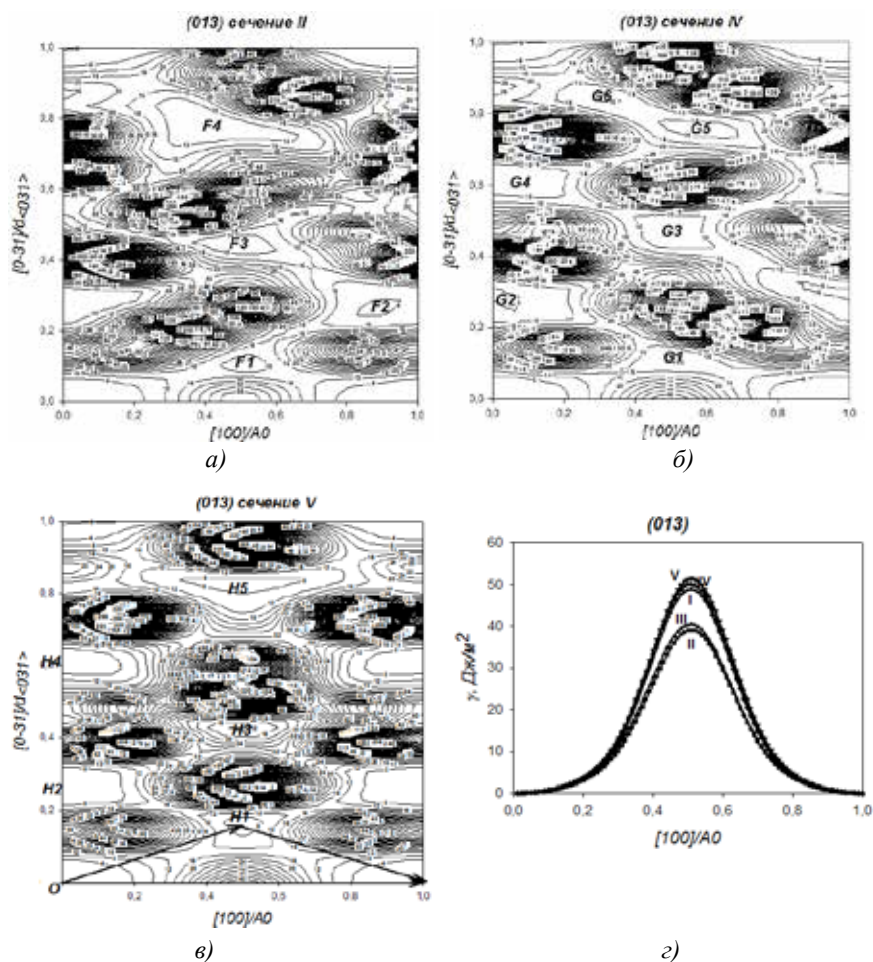


Рис.3.17. γ – поверхности в сечениях II, IV, V (а-в); зависимость энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений (г) плоскости (013) цемента

Сечение II является наиболее плотно упакованным в данной системе плоскостей, сечения IV, V имеют близкие значения межплоскостных расстояний (табл.3.14). В этих сечениях получены наиболее низкие значения энергии ДУ в локальных минимумах. Энергии ДУ, равные $\gamma=0,40$ и $0,38$ Дж/м² (точки G3 и H1), вполне сопоставимы со

значениями для чистых металлов и сплавов. Для сечений I, III значения γ в точках локальных минимумов значительно выше: $\gamma > \sim 1,0$ Дж/м². Характерной особенностью всех сечений плоскости (013) является существование локальных минимумов в точках F1, G1, H1 (рис. 3.17), которые предполагают возможность расщепления дислокации с вектором Бюргерса [100] в соответствии с реакцией

$$[100]_{(013)} \rightarrow (\alpha[100] + \beta[03-1]) + \text{ДУ} + (\alpha[100] + \beta[0-31]) \quad (3.13)$$

где $\alpha = 0,50; 0,51; 0,50$, $\beta = 0,10; 0,11; 0,17$ для точек F1, G1, H1, соответственно, (табл. 3.17). Аналогичные минимумы присутствуют также в сечениях I и III, однако соответствующие значения энергии ДУ составляют 1,05 и 0,71 Дж/м². При таких высоких значениях энергии ДУ (также как и для точек F1 и G1, где $\gamma = 0,89$ и $0,62$ Дж/м²) дислокацию можно считать не расщепленной. Таким образом, реакция (3.13) может быть реализована для точки локального минимума H1, где $\gamma = 0,38$ Дж/м². На рис. 3.17 в реакция расщепления (3.13) показана стрелками. На рис. 3.17 г дано изменение энергии ДУ вдоль направления [100] для всех сечений плоскости (013). Наименьшие значения энергий нестабильных ДУ получены для сечений II и III, однако и эти значения велики и составляют $\gamma_{us} = 39 - 41$ Дж/м². Существенно ниже значение $\gamma_{us} = 15,2$ Дж/м² (табл.3.17) для частичного сдвига OH1. Такой же порядок величины γ_{us} получен для траекторий OF1 и OG1 (табл. 3.17).

Таблица 3.17.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta x/A0$, $\Delta y[d_{<031>}]$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях II, IV, V плоскости (013) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta x/A0$	$\Delta y/d$	γ_{us} , Дж/м ²
F1	8,35	0,50	0,10	15,3
рел	0,89	~0,1[5-31]		
Сечение II F2	4,45	0,88	0,26	
рел	0,75			18,2
F3	7,20	0,50	0,44	
рел	0,79			
F4	6,15	0,41	0,78	
рел	0,89			

Окончание таблицы 3.17.

G1	9,34	0,51	0,11	15,0
рел	0,62	~0,1	[5-31]	
G2	4,88	0,05	0,26	56,85
рел	1,04	~		
Сечение IV G3	6,51	0,50	0,49	
рел	0,40	~0,5	[1-31]	
G4	5,49	0,06	0,62	
рел	0,79			
G5	8,18			
рел	0,79	0,58	0,76	
G6	9,40			
рел	0,91	0,32	0,84	
H1	6,37	0,50	0,17	15,2
рел	0,38	~0,17	[3-31]	
H2	4,30	0,00	0,24	
рел	1,02			
Сечение V H3	11,41	0,50	0,43	
рел	1,16			
H4	5,49	0,00	0,62	121,5
рел	0,72			
H5	6,98	0,50	0,83	16,5
рел	0,61			

Таким образом, результаты МД моделирования показывают, в что в плоскости (013) в сечении V возможно расщепление дислокации с вектором Бюргерса [100] на две частичные дислокации в соответствии с реакцией (3.13) с векторами Бюргерса $b_{p3}=(\alpha[100] + \beta[03-1])$ и $b_{p4}=(\alpha[100] + \beta[0-31])$.

Дефекты упаковки в плоскости (021) цемента. На рис. 3.18 представлены γ - поверхности для сечений I - V плоскости (021), в табл.3.18, 3.19 – значения энергий ДУ без релаксации и после релаксации в точках локальных минимумов и значения энергий нестабильных ДУ. Можно отметить высокие межплоскостные расстояния по сравнению с другими рассмотренными в настоящей работе (рис.1). Характерной особенностью этой системы плоскостей является симметрия γ - поверхностей относительно прямой 0,5[100] для всех сечений

(рис. 3.18). Это приводит к отсутствию эквивалентных сечений и уменьшению числа сечений на вектор трансляции вдоль нормали в плоскости (021). Самые низкие значения энергии ДУ в локальных минимумах и соответствующие значения энергий нестабильных ДУ получены в сечении II, которое является наиболее плотно упакованным, а также в наименее плотно упакованном сечении I (табл. 3.18, рис.3.18). Сечение I имеет на ближайших плоскостях атомы углерода (вариант С - С, рис. 3.14 з) и окружено двумя сечениям II, которые имеют на ближайших плоскостях атомы Fe и С. Для набора плоскостей I - II - I расстояние между ближайшей парой Fe-Fe плоскостей составляет $d(\text{Fe-Fe})=2 \cdot d\text{I} + d\text{II} = 1,013\text{Å}$. Значение $d(\text{Fe-Fe})$ в этом случае сопоставимо с межплоскостными расстояниями в самой плотно упакованной плоскости (001) цементита. Таким образом, можно еще раз отметить существенное влияние взаимодействия пар атомов Fe-Fe на общую структуру и энергетику γ -поверхности.

В сечениях II-V плоскости (021) получены очень низкие значения для сдвига $\sim 0,5[0-12]$, равные $0,27 \text{ Дж/м}^2$ для сечений II-IV и $0,24 \text{ Дж/м}^2$ для сечения V (табл.3.18). Можно отметить в целом очень низкие значения энергий ДУ для полосы сдвигов в области $\Delta\gamma/d_{\langle 012 \rangle} \sim 0,5$ параллельно направлению $[100]$. Сдвиги в сечениях III-V вряд ли могут быть реализованы, поскольку энергия нестабильных ДУ для этих сдвигов имеет очень высокие значения (для примера, данные в табл.3.18). Для сечения II можно ожидать появления частичных сдвигов с различными векторами, соответствующими минимумам в точках $\sim 0,17[0-12]$, $\sim 0,35[0-12]$, $\sim 0,51[0-12]$, $\sim 0,81[0-12]$, а также $\sim 0,25[21-2]$ (табл. 3.18, рис. 3.18, точки L3, L4, L5, L6 и L2). Это могут быть протяженные дефекты упаковки, возможно также расщепление полной дислокации с вектором Бюргерса $[0-12]$ на совокупность частичных дислокаций (рис. 3.18, б), определяемых последовательными сдвигами $OL_3, L_3L_4, L_4L_5, L_5L_6, L_6B$.

В плоскостях (021) вблизи направления $[100]$ отсутствуют локальные минимумы, поэтому эта дислокация является не расщепленной. На рис.3.18е показано изменение энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений плоскости (021). Наименьшее значение $\gamma_{us} = 16,14 \text{ Дж/м}^2$ получено для сечения III, что определяется структурой γ -поверхности в этом сечении и отсутствием локальных максимумов вдоль направления $[100]$.

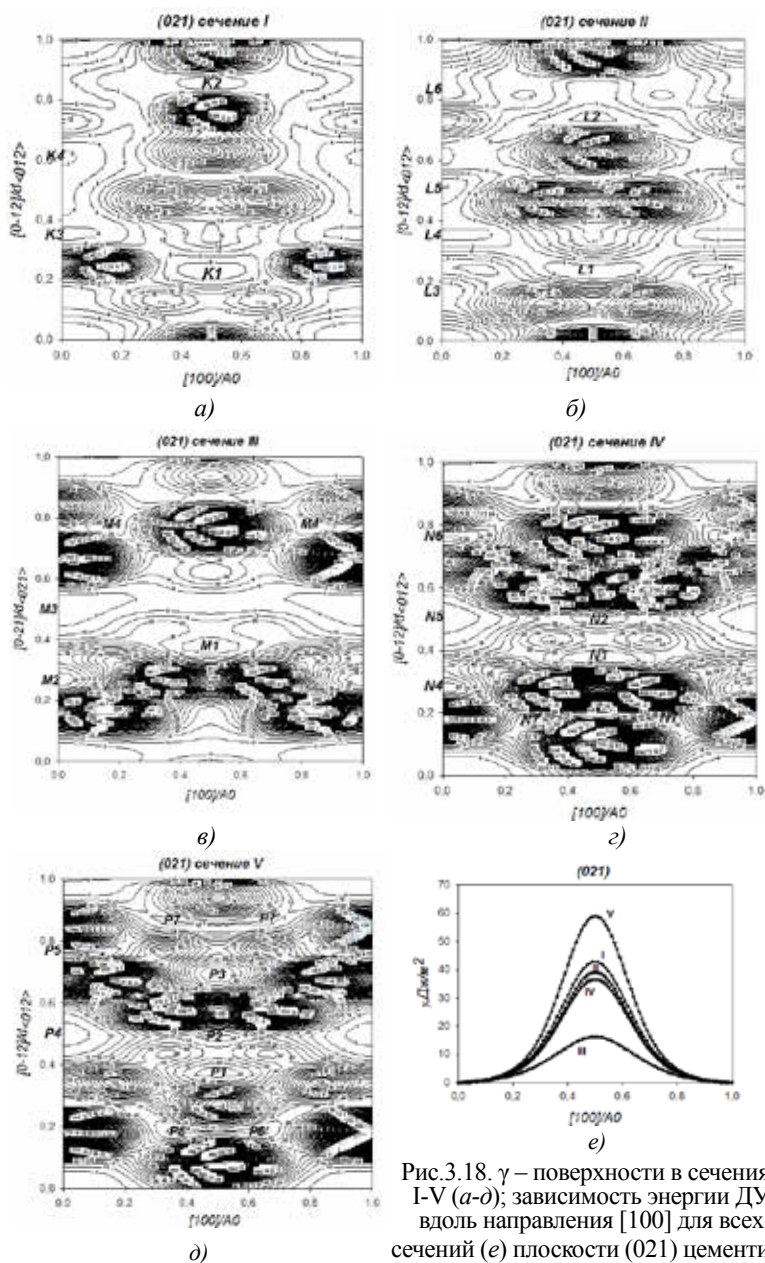


Рис.3.18. γ – поверхности в сечениях I-V (a-d); зависимость энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений (e) плоскости (021) цемента

Таблица 3.18.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta x/A0$, $\Delta y[0-12]/d_{\langle 031 \rangle}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки, и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях I-III плоскости (021) цементита

	γ , Дж/м ²	$\Delta x/A0$	$\Delta y/d$	γ_{us} , Дж/м ²
K1	4,67	0,50	0,23	16,5
рел	0,69			
Сечение I K2	6,72	0,50	0,86	10,4
рел	1,16			
K3	3,46	0,00	0,36	
рел	1,20			
K4	1,91	0,00	0,63	12,45
рел	0,47	~0,37[01-2]		
L1	3,99	0,50	0,23	17,4
рел	0,83	0,50	0,74	
L2	3,59	~0,25[21-2]		8,31
рел	0,53	0,00	0,17	
Сечение II L3	5,19	~0,17[0-12]		5,72
рел	0,54	0,00	0,35	
L4	3,69	~0,35[0-12]		8,94
рел	0,84	0,00	0,51	
L5	2,93	~0,49[01-2]		8,94
рел	0,27	0,00	0,83	
L6	4,31	~0,19[01-2]		4,66
рел	0,61			
M1	11,69	0,50	0,38	57,82
рел	0,83			
M2	20,61	0,00	0,27	162,21
рел	1,04			
Сечение III M3	2,12	0,00	0,51	162,21
рел	0,27	~0,49[01-2]		
M4	19,11	0,16	0,77	75,34
рел	1,19			

Таблица 3.19.

Энергии (γ , Дж/м²), сдвиги ($\Delta x/A_0$, $\Delta y[0-13]/d_{\langle 031 \rangle}$), соответствующие стабильным дефектам упаковки (после релаксации), и значения нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечении V плоскости (031) цемента

	γ , Дж/м ²	$\Delta x/A_0$	$\Delta y/d$
R1	1,79	0,5	0,12
R2	1,66	0,5	0,37
R3	1,43	0,5	0,81
R4	0,91	0,0	0,22
R5	2,33	0,0	0,50
Сечение V R6	1,55	0,16	0,43
R7	1,71	0,2	0,66
R8	1,23	0,1	0,74
R9	1,43	0,5	0,89
R10	1,44	0,32	0,80
R11	1,81	0,5	0,22

Дефекты упаковки в плоскости (031) цемента. Наиболее плотно упакованным является сечение V плоскости (031), но даже в этом случае межплоскостное расстояние не высоко. В целом же межплоскостные расстояния для плоскости (031) ниже, чем в других изученных плоскостях (табл. 3.14). Это приводит к тому, что общий уровень существующих локальных минимумов на γ -поверхностях очень высок и составляет значения от 0,91 до 2,35 Дж/м².

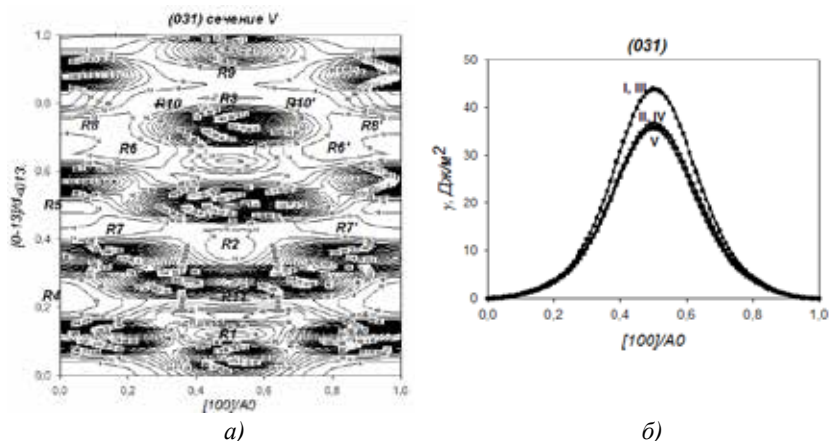


Рис. 3.19. γ -поверхность в сечении V (а); зависимость энергии ДУ вдоль направления $[100]$ для всех сечений (б) плоскости (031) цемента

Для примера на рис. 3.19 *а* показана γ -поверхность в наиболее плотно упакованном сечении V, для которого также получено самое низкое для этой системы плоскостей значение $\gamma_{us} = 35,5$ Дж/м² (рис. 3.19 *б*). Самое низкое значение энергии ДУ в точках локального минимума для сечения V равно $\gamma = 0,91$ Дж/м² (точка R4) и $1,23$ Дж/м² (точка R8). Можно отметить, что для высоко индексных плоскостей увеличивается число локальных минимумов, они становятся мельче. Появление их отражает сложную структуру решетки цементита и соответствующих плоскостей.

Таким образом, детальное рассмотрение структуры планарных дефектов в различных сечениях плоскостей (011), (012), (013), (021), (031) цементита, содержащих вектор Бюргерса [100] полной дислокации минимальной длины в цементите, позволило установить, что для всех плоскостей, кроме плоскости (013), вблизи сдвига [100] отсутствуют локальные минимумы на γ -поверхностях, которые свидетельствовали бы о возможности расщепления этой дислокации на частичные дислокации. О реализации движения полной дислокации можно судить по величине энергии нестабильного ДУ. На рис. 3.15 *з*, 3.16 *в*, 3.17 *з*, 3.18 *е*, 3.19 *б* представлены зависимости энергии ДУ вдоль

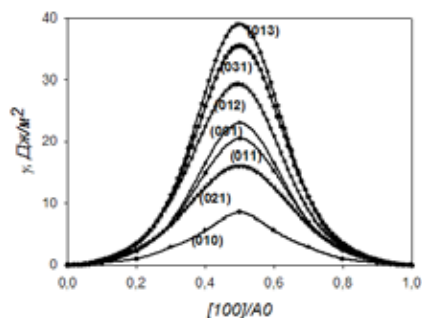


Рис.3.20. Зависимость энергии ДУ вдоль направления [100] для плоскостей цементита, содержащих это направление

направления [100] для всех сечений в изученных плоскостях цементита. Для каждой плоскости выбрана кривая, отвечающая наиболее низкому значению γ_{us} , и результаты суммированы на рис. 3.20. На этом рисунке добавлены также кривые для плоскостей (010) и (001), также содержащих вектор [100]. Самое низкое значение $\gamma_{us} = 8,5$ Дж/м² получено для плоскости (010), следующее по величине значение ($\gamma_{us} = 16,2$ Дж/м²) – для плоскости (021). Для остальных плоскостей значения выше и изменяются в пределах от $20,5$ Дж/м² для плоскости (011) до $39,1$ Дж/м² для плоскости (013). Таким образом, наиболее вероятными для скольжения полной дислокации с вектором Бюргерса [100] являются плоскости (010) и (021).

зависимости энергии ДУ вдоль направления [100] для всех сечений в изученных плоскостях цементита. Для каждой плоскости выбрана кривая, отвечающая наиболее низкому значению γ_{us} , и результаты суммированы на рис. 3.20. На этом рисунке добавлены также кривые для плоскостей (010) и (001), также содержащих вектор [100]. Самое низкое значение $\gamma_{us} = 8,5$ Дж/м² получено для плоскости (010), следующее по величине значение

В результате МД моделирования установлено, что в плоскости (013), возможно расщепление дислокации с вектором Бюргерса [100] на две частичные дислокации с векторами Бюргерса $\mathbf{b}_{p3} = (\alpha[100] + \beta[03-1])$ и $\mathbf{b}_{p4} = (\alpha[100] + \beta[0-31])$. Параметр α лежит вблизи значения 0,5 ($\alpha=0,50; 0,51; 0,50$), а параметр β изменяется в пределах $\beta=0,10 - 0,17$ для различных сечений плоскости (013) цементита (точки F1, G1, H1). Таким образом, при расщеплении полной дислокации с вектором Бюргерса [100] частичные дислокации \mathbf{b}_{p3} и \mathbf{b}_{p4} имеют как компоненту, параллельную, так и перпендикулярную вектору Бюргерса полной дислокации. Для двух частичных дислокаций перпендикулярные компоненты $\beta[03-1]$ и $\beta[0-31]$ имеют противоположный знак, что ослабляет отталкивание частичных дислокаций при их расщеплении. Вклад этих компонент в выигрыше энергии при расщеплении дислокаций можно оценить, используя простейший критерий [21]

$$(\mathbf{b}_{p3} * \mathbf{b}_{p4}) = \alpha^2 a^2 - \beta^2 (9b^2 + c^2) > 0, \quad (3.14),$$

т.е. скалярное произведение должно быть положительным, тогда расщепление полной дислокации на частичные становится энергетически выгодным (a, b, c – параметры решетки цементита). Из (3.14) с учетом значений для параметра $\alpha = 0,50$ и значений для параметров решетки a, b, c цементита следует соотношение

$$\beta < \alpha \frac{a}{\sqrt{9b^2 + c^2}} = \sim 0,14 \quad (3.15)$$

Таким образом, не для всех значений $\beta=0,10 - 0,17$ расщепление полной дислокации [100] на частичные дислокации является энергетически выгодным.

В результате атомистического моделирования установлено существование множественных локальных минимумов на γ -поверхностях в различных сечениях изученных плоскостей. Наиболее низкие значения энергий ($\gamma_{\text{дв}} = 0,31$ Дж/м², $\gamma_{\text{ус}} = 2,82$ Дж/м²) получены для плоскости (011), сечение I, и характеризуется вектором сдвига $\sim 0,1[1-33]$. Несколько низкоэнергетических ДУ получено в плоскости (021), сечение II, при сдвигах вдоль направления $\sim [0-12]$. Таким образом, возможным является распространение протяженных дефектов упаковки в плоскостях (011) и (021). В [22] именно эти плоскости из всех исследованных в настоящей работе методом атомистического моделирования наблюдались экспериментально.

3.5. КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕДАЧИ ДЕФОРМАЦИИ ЧЕРЕЗ МЕЖФАЗНУЮ ГРАНИЦУ ФЕРРИТ/ЦЕМЕНТИТ В СТАЛЯХ С ТОНКОПЛАСТИНЧАТОЙ ПЕРЛИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

В настоящее время в научной литературе существует два противоположных представления о механизмах упрочнения и возможности деформации цементитных ламелей в тонкопластинчатом перлите. Одна часть исследователей [23-39] предполагает, что эффект упрочнения тонкопластинчатого перлита обусловлен ферритной составляющей, тогда как цементит деформируется без упрочнения, напряжение пластического течения в нем остается постоянным. Другая часть [40-41] рассматривает цементитные пластины недеформируемыми включениями, испытывающими переориентацию вслед за деформацией ферритной составляющей перлита, рассматриваемой как монокристалл в пределах одной перлитной колонии. В обоих случаях предполагается, что цементит играет лишь роль барьера, ограничивающего длину свободного пробега дислокаций в феррите. В то же время, в ряде работ [25, 34-35] представлены экспериментальные данные об эволюции морфологии цементита при деформации тонкопластинчатого перлита, которая с ростом степени пластической деформации сопровождается уменьшением концентрации углерода в цементите ниже стехиометрического состава, растворением цементитных пластин, что свидетельствует об активном участии цементита в процессе деформации перлитных колоний.

Мы предполагаем, что деформация перлитной колонии осуществляется последовательными этапами движения дислокаций как в ферритной, так и в цементитной фазах, с закономерной перестройкой дислокаций на межфазных границах при передаче деформации из одной фазы в другую. Реакции перестройки дислокаций на межфазной границе Fe/Fe₃C изучены с учетом ориентационных соотношений (ОС) Багаряцкого и Исайчева между ферритом и цементитом, которые реализуются для тонкопластинчатого перлита:

$$\text{ОС Багаряцкого: } [100]_C \parallel [0\bar{1}1]_F; [010]_C \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_F; \\ \text{габит. плоск. - } (001)_C \parallel (211)_F \quad (3.15)$$

$$\text{ОС Исайчева: } [010]_C \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_F; (103)_C \parallel (101)_F; \\ \text{габит. плоск. - } (101)_C \parallel (1\bar{1}2)_F \quad (3.16)$$

Считается, что ориентационные соотношения между ферритом и цементитом сохраняются при не слишком высоких степенях деформации.

Кристаллографические особенности передачи деформации через межфазную границу феррит/цементит рассматриваются у учетом так называемых LRB критериев, которые были развиты в [42-44] при изучении передачи деформации через границы зерен в ГЦК металлах. LRB критерии включают следующие положения:

1. Угол между линиями пересечения подходящих к ГЗ в 1-ом зерне и испускаемой во 2-ом зерне плоскостей скольжения должен быть мал;
2. Величина вектора Бюргерса остаточных дислокаций на ГЗ должна быть мала;
3. Результирующее сдвиговое напряжение, действующее на испускаемые во 2-ом зерне дислокации со стороны скопления дислокаций в первом зерне, должна быть велико.

Первый критерий является чисто геометрическим, последний – силовым, который фактически означает, что должен быть небольшим угол между плоскостями скольжения дислокаций в 1-ом и 2-ом зерне.

В табл.3.20 представлены плоскости скольжения и линии пересечения плоскости скольжения в феррите с плоскостью межфазной границы в координатах феррита и в соответствии с ОС (3.15, 3.16) в координатах цементита. Угол отклонения выбранных плотноупакованных плоскостей цементита отличается от соответствующих плоскостей феррита не более, чем на 5 град. Столбцы 3 и 5 дают линии пересечения плоскостей скольжения в феррите с плоскостью межфазной границы для ОС Багаряцкого (столбец 3) и ОС Исайчева (столбец 5).

Кристаллографические направления в координатах феррита и цементита отличаются в пределах 2 град., что лежит в рамках критериев LRB. В табл.3.21 даны точные значения векторов Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$ в координатах феррита (колонка 1) и соответствии с ОС (3.15, 3.16) в координатах цементита (колонка 2). В колонке 3 даны приближенные значения векторов Бюргерса в координатах цементита. Углы отклонения от точных значений даны в колонке 3. В колонке 5 – модули векторов Бюргерса остаточных дислокаций на межфазной границе. Угловые отклонения не превосходят 3 град, величина остаточного вектора Бюргерса не превышает 0,2 от значения параметра решетки A_0 и 0,1 от значения параметра решетки C_0 .

Таблица 3.20.

Плоскости скольжения (hkl) и линии пересечения $[pqr]$ плоскостей скольжения и межфазных границ в феррите и цементите

Плоскости скольжения $(hkl)_F \rightarrow (hkl)_C$	Угловое отклонение, град α (hkl)	Линия пересечения $[pqr]_F \rightarrow [pqr]_C$ ОС Багар	Угловое отклонение, град α $[pqr]_C$	Линия пересечения $[pqr]_F \rightarrow [pqr]_C$ ОС Исайч	Угол отклонения, град α $[pqr]_C$
$(0\bar{1}1)_F \rightarrow (100)_C$	0,00	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00
$(0\bar{1}1)_F \rightarrow (101)_C$	33,85				
$(0\bar{1}1)_F \rightarrow (103)_C$	63,58				
$(101)_F \rightarrow (103)_C$	3,59	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00
$(101)_F \rightarrow (102)_C$	6,69				
$(110)_F \rightarrow (\bar{1}03)_C$	3,59	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	0,00
$(110)_F \rightarrow (\bar{1}02)_C$	6,69				
$(011)_F \rightarrow (0\bar{1}1)_C$	1, 78	$[0\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [100]_C$	0,00	$[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_C$	0,64
$(1\bar{1}0)_F \rightarrow (121)_C$	2,48	$[\bar{1}\bar{1}\bar{3}]_F \rightarrow [2\bar{1}0]_C$	2,00	$[110]_F \rightarrow [\bar{1}01]_C$	0,27
$(10\bar{1})_F \rightarrow (\bar{1}21)_C$	2,48	$[\bar{1}\bar{3}\bar{1}]_F \rightarrow [210]_C$	2,00	$[131]_F \rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_C$	0,64

С использованием метода молекулярной динами (МД) и *ab initio* расчетов в разделах 3.2-3.4 представлены результаты изучения дефектов упаковки в возможных плоскостях (100) , (102) , (103) , (011) и (121) скольжения цементита в соответствии с табл.3.20. Особое внимание будет обращено на локальные минимумы вблизи сдвигов, соответствующих возможным векторам Бюргерса дислокаций в цементите (табл.3.21).

Таблица 3.21.

Векторы Бюргерса в феррите и цементите

Вектор Бюргерса в феррите	Точное значение вектора Бюргерса в цементите	Приближенное значение вектора Бюргерса в цементите	Угловое отклонение, град	Отклонение $ \Delta br $, Å
$1/2[111]_F$	0,383 [0.-0,424.0,906] _C	0,17[0 $\bar{1}$ 2] _C	1,47	0,010 $ [0.-3,63.-1]_C = 0,195 \text{ Å}$
$1/2[\bar{1}11]_F$	0,488[0 $\bar{1}$ 0] _C	0,5[0 $\bar{1}$ 0] _C	0,00	0,0012 $ [0\bar{1}0]_C = 0,061 \text{ Å}$
$1/2[1\bar{1}1]_F$	0,507 [0,833.0,321.0,342] _C	0,15[311] _C	2,85	0,0073 $ [2,43.-1.-2,49]_C = 0,15 \text{ Å}$
$1/2[11\bar{1}]_F$	0,507 [-0,833.0,321.0,342] _C	0,15[$\bar{3}$ 11] _C	2,85	0,0073 $ [-2,43.-1.-2,49]_C = 0,15 \text{ Å}$

Проведенные в последние годы экспериментальные исследования [56] и атомистические расчеты [57] показывают, что преимущественной системой скольжения в чистом железе является $1/2\langle 111 \rangle \{110\}$, поэтому при рассмотрении элементарных актов перестройки дислокаций феррита на межфазной границе мы детально рассмотрим именно эту систему скольжения. Системы скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{112\}$ рассмотрим кратко в конце данного раздела. В табл. 3.20 представлены плоскости скольжения $\{110\}$ в феррите и линии пересечения плоскостей скольжения с плоскостью межфазной границы в координатах феррита и в соответствии с ОС (3.15, 3.16) в координатах цемента. Угол отклонения выбранных плотноупакованных плоскостей в цементите от соответствующих плоскостей феррита отличается не более чем на 5 град. Линии пересечения плоскостей скольжения с плоскостью межфазной границы даны для ОС Багаряцкого (столбец 3) и ОС Исайчева (столбец 5). Кристаллографические направления в координатах феррита и цемента отличаются в пределах 2 градусов, что лежит в рамках LRB критерия. В табл.3.21 даны точные значения векторов Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$ в координатах феррита (колонка 1) и в соответствии с ОС (3.15, 3.16) в координатах цемента

(колонка 2). В колонке 3 даны приближенные значения векторов Бюргерса в координатах цементита. Углы отклонения от точных значений даны в колонке 4, в колонке 5 – модуль векторов Бюргерса остаточных дислокаций. Угловые отклонения не превосходят 3 градусов, величина остаточного вектора Бюргерса не превышает 0,1 от значения параметра решетки a .

С использованием метода молекулярной динамики (МД) изучены дефекты упаковки в возможных плоскостях скольжения цементита (табл.3.20). Особое внимание обращено на локальные минимумы вблизи сдвигов, соответствующих возможным векторам Бюргерса дислокаций в цементите (табл.3.21).

3.5.1. Системы скольжения

$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F$, $1/2[\bar{1}11](101)_F$ и $1/2[\bar{1}11](110)_F$.

Наиболее простой вариант перестройки дислокаций феррита на межфазной границе реализуется для систем скольжения $1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F$, $1/2[\bar{1}11](101)_F$ и $1/2[\bar{1}11](110)_F$, которые содержат вектор Бюргерса $1/2[\bar{1}11]_F$, входящий в ОС Багаряцкого и Исайчева (3.15,3.16). Из табл.3.21 и ОС (3.15, 3.16) следует, что при переходе из феррита в цементит происходит перестройка $1/2[\bar{1}11]_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0]_C$, так что вектор Бюргерса в обеих фазах параллелен плоскости межфазной границы. Векторы Бюргерса остаточных дислокаций малы: $|\Delta br| < 0,1\text{\AA}$ (табл.3.21). В соответствии с пунктом (2) LRB критерия это соответствует наиболее легкому варианту передачи скольжения через границу. В этих трех случаях линия пересечения плоскостей скольжения и плоскости межфазной границы параллельна вектору Бюргерса дислокаций как в феррите, так и в цементите (табл.3.20).

В соответствии с пунктом (1) LRB критерия наиболее вероятными плоскостями скольжения в цементите являются плоскости типа $(h0l)_C$. Эти плоскости содержат вектор $[010]_C$, параллельный вектору Бюргерса дислокаций в цементите и линии пересечения плоскостей скольжения в цементите с плоскостью межфазной границы. В разделах 3.2, 3.3 с использованием МД моделирования изучены γ -поверхности и определены энергии стабильных и нестабильных ДУ в плоскостях $(001)_C$, $(100)_C$, $(101)_C$, $(102)_C$, $(103)_C$, $(201)_C$ и $(301)_C$ цементита, содержащих вектор $[010]_C$. Из-за сложной не кубической структуры решетки

цементита в каждой из изученных плоскостей существует несколько не эквивалентных сечений, различающихся величиной межплоскостных расстояний и сортом атомов, заполняющих ближайшие к данному сечению атомные плоскости. Плоскость $(103)_C$ является выделенной ярко выраженной анизотропией распределения межплоскостных расстояний в различных ее сечениях. Межплоскостные расстояния в двух из пяти сечений плоскости $(103)_C$ сопоставимы не только с расстояниями для плоскости $(101)_C$, но и с «кубическими» плоскостями $(100)_C$ и $(001)_C$.

Рассмотрим только наиболее плотно упакованные сечения в плоскостях $(001)_C$, $(100)_C$, $(101)_C$, $(102)_C$ и $(103)_C$ цементита, которые имеют сравнительно низкие энергии стабильных и нестабильных дефектов упаковки при сдвиге вдоль направления $[010]$. В результате МД моделирования [53, 54] было установлено, что в плоскости $(100)_C$ отсутствует промежуточный локальный минимум при сдвиге на трансляцию вдоль направления $[010]_C$, тогда как для остальных плоскостей существует локальный минимум вблизи сдвига $1/2[010]_C$. Таким образом, полная дислокация с вектором Бюргерса $[010]_C$ является не расщепленной в плоскости $(100)_C$, тогда как в остальных плоскостях цементита возможно ее расщепление на две частичные в соответствии с реакциями:

$$[010]_{(001)C} \rightarrow \alpha_{(001)}[010]_C + SF + (1 - \alpha_{(001)})[010]_C \quad (3.17)$$

$$[010]_{(101)C} \rightarrow (1/2[010]_C + \beta_{(101)}[\bar{1}01]_C) + SF + (1/2[010]_C - \beta_{(101)}[\bar{1}01]_C) \quad (3.18)$$

$$[010]_{(102)C} \rightarrow (\alpha_{(102)}[010]_C + \beta_{(102)}[\bar{1}01]_C) + SF + ((1 - \alpha_{(102)})[010]_C - \beta_{(102)}[\bar{1}01]_C) \quad (3.19)$$

$$[010]_{(103)C} \rightarrow (1/2[010]_C + \beta_{(103)}[\bar{3}01]_C) + SF + (1/2[010]_C - \beta_{(103)}[\bar{3}01]_C) \quad (3.20),$$

где $\alpha_{(001)} = 0,42$; $\beta_{(101)} = 0,01$; $\alpha_{(102)} = 0,53$, $\beta_{(102)} = 0,11$; $\beta_{(103)} = 0,03$. В плоскостях $(001)_C$ и $(102)_C$ векторы Бюргерса частичных дислокаций различаются, соответственно различаются и энергии нестабильных ДУ при сдвиге первой и второй частичных дислокаций. В остальных плоскостях длины частичных дислокаций совпадают.

Таблица 3.22.

Энергии и смещения, соответствующие стабильным и нестабильным ДУ в плоскостях $(001)_C$, $(100)_C$, $(101)_C$, $(102)_C$, и $(103)_C$ цементита (МД).

Плоскость	Смещения	γ , Дж/м ²	γ_{us} , Дж/м ²
$(001)_C$	$0,42[010]_C$	0,46	2,91
	$-0,58[010]_C$		6,79
$(100)_C$	$[010]_C$	-	18,3
$(101)_C$	$(0,50[010]+0,01[\bar{1}01])_C$	0,39	5,31
$(102)_C$	$(0,53[010]+0,11[\bar{1}01])_C$	0,87	7,71
	$(-0,47[010]+0,11[\bar{1}01])_C$		10,0
$(103)_C$	$(0,50[010]+0,03[\bar{3}01])_C$	0,28	5,02

В табл.3.22 представлены энергии стабильных ДУ (после проведения процедуры релаксации) и нестабильных ДУ, характеризующихся сдвигами вдоль направления $[010]_C$. Наиболее низкие значения и стабильного, и нестабильного дефектов упаковки получены для частичных сдвигов в плоскости $(101)_C$, $\gamma^{(101)}=0,39$ Дж/м², $\gamma_{us}^{(101)}=5,31$ Дж/м² и в плоскости $(103)_C$, $\gamma^{(103)}=0,28$ Дж/м², $\gamma_{us}^{(103)}=5,02$ Дж/м². Для плоскости $(102)_C$ значения существенно выше. Наиболее вероятным является также образование протяженного дефекта упаковки, характеризующегося сдвигом $0,42[010]_C$ в цементите в плоскости $(001)_C$, $\gamma^{(001)}=0,46$ Дж/м², $\gamma_{us}^{(001)}=2,91$ Дж/м². Этот сдвиг характеризуется самым низким значением энергии нестабильного дефекта упаковки. В статьях с зернистой структурой экспериментально установлено [58], что наиболее легкой модой деформации глобулярного цементита является формирование дефектов упаковки $a[010](001)_C$.

Длина вектора Бюргеса полной дислокации в цементите $[010]_C$ вдвое больше длины вектора Бюргерса соответствующей полной дислокации $1/2[\bar{1}11]_F$ в феррите. Таким образом, для получения полной дислокации $[010]_C$ в цементите требуется объединение двух полных дислокаций $1/2[\bar{1}11]_F$ в феррите:

$$2 \times 1/2[\bar{1}11]_F \rightarrow [0\bar{1}0](100)_C \quad (3.21).$$

Именно такая реакция перестройки должна быть реализована на межфазной границе Fe/Fe₃C (табл.3.20) для плоскостей $(0\bar{1}1)_F \rightarrow (100)_C$, так как дислокация с вектором Бюргерса $[010]_C$ в плоскости $(100)_C$ не расщеплена. Расчеты показали [53, 54], что энергия ДУ вблизи локального минимума в плоскостях $(001)_C$, $(101)_C$ и $(103)_C$ изменяется медленно. Энергетически более выгодным может оказаться расщепление дислокации с вектором Бюргерса $[010]_C$ на две частичные дислокации с равными векторами Бюргерса $1/2[010]_C$, поскольку в этом случае реализуется минимальное значение энергии упругого взаимодействия частичных дислокаций:

$$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](101)_C + SF \quad (3.22)$$

$$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](10\bar{1})_C + SF \quad (3.22a)$$

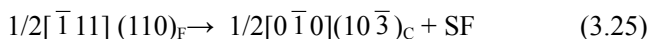
$$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](103)_C + SF \quad (3.23)$$

$$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](10\bar{3})_C + SF \quad (3.23a)$$

Реакции (3.22) и (3.22a), а также (3.23) и (3.23a) являются эквивалентными. Каждая из частичных дислокаций при движении в цементе создает полосу дефекта упаковки, однако энергия нестабильных ДУ для частичных дислокаций значительно ниже, чем для полной дислокации, поэтому энергетически выгодным может оказаться последовательное движение именно частичных дислокаций. Из табл.3.20 видно, что угол между плоскостями феррита и цемента меньше для плоскости $(101)_C$ по сравнению с плоскостью $(103)_C$, поэтому в соответствии с пунктом (3) LRB критерия наиболее вероятными являются реакции (3.22, 3.22a). На рис.3.21 схематически показаны варианты перестройки на межфазной границе системы скольжения $1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F$ в случае ОС Багаряцкого (а) и ОС Исайчева (б). Для ОС Исайчева реакция (3.22) соответствует движению дислокации параллельно межфазной границе, поэтому при передаче деформации через границу Fe/Fe₃C реализуется только реакция (3.22a).

Для систем скольжения $1/2[\bar{1}11](101)_F$ и $1/2[\bar{1}11](110)_F$ наиболее вероятны следующие реакции на межфазной границе:

$$1/2[\bar{1}11](101)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](103)_C + SF \quad (3.24)$$



Для ОС Багаряцкого реализуются оба варианта перестройки (рис.3.21 в), для ОС Исайчева реакция (3.24) соответствует движению дислокации $1/2[\bar{1}11]_F$ параллельно межфазной границе (рис.3.21 з).

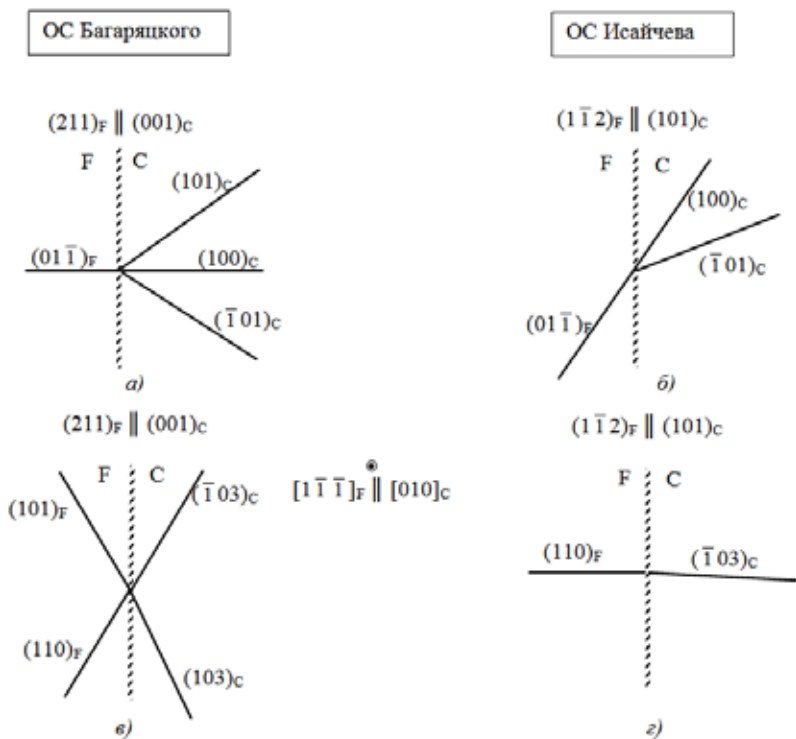


Рис. 3.21. Схема пересечения межфазной Fe/Fe₃C системами скольжения $1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F$ (а, б), $1/2[\bar{1}11](101)_F$ и $1/2[\bar{1}11](110)_F$ (в, з) для ОС Багаряцкого и ОС Исайчева

Во всех рассмотренных случаях (реакции 3.22–3.25) прохождение второй дислокации с вектором Бюргерса $1/2[\bar{1}11]_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0]_C$ по той же плоскости скольжения восстанавливает идеальную решетку цемента, процесс скольжения может быть возобновлен. Множественное

скольжение по одной плоскости из числа рассмотренных типов не создает сдвига одной части цементитной пластины относительно другой, т.к. вектор сдвига параллелен плоскости межфазной границы.

3.5.2. Системы скольжения

$$1/2[111](0\bar{1}1)_F, 1/2[11\bar{1}](101)_F \text{ и } 1/2[1\bar{1}1](110)_F.$$

В разделе 3.5.2 рассмотрены варианты передачи деформации через межфазную Fe/Fe₃C границу для тех систем скольжения феррита, в которых плоскости совпадают с рассмотренным выше случаем (раздел 3.5.1), но векторы Бюргерса дислокаций не параллельны плоскости межфазной границы. В этих трех случаях линия пересечения плоскостей скольжения и плоскости межфазной границы параллельна направлениям $[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$ (табл.3.20), поэтому наиболее вероятными плоскостями скольжения в цементите являются плоскости типа $(h0l)_C$. Из табл.3.21 следует, что векторы Бюргерса при переходе через межфазную границу преобразуются следующим образом: $1/2[111]_F \rightarrow 0,17[0\bar{1}2]_C$, $1/2[11\bar{1}]_F \rightarrow 0,15[\bar{3}11]_{C1}$ и $1/2[1\bar{1}1]_F \rightarrow 0,15[311]_C$. Таким образом, чтобы передача скольжения была возможной, в плоскостях $(100)_C$ (или $\{101\}_C$) цементита должен существовать локальный минимум в точке $\sim 0,17[0\bar{1}2]_C$, в плоскостях $\{103\}_C$ – локальный минимум в точке $\sim 0,15<311>_C$.

Локальный минимум в точке $\sim 0,17[0\bar{1}2]_C$ при MD моделировании получен в двух сечениях плоскости $(100)_C$. Для сечения I ближайшие плоскости содержат только атомы углерода, расстояние между плоскостями равно $d_2=0.140a$ (в единицах параметра решетки a). Для другого сечения II расстояние между плоскостями равно $d_1=0.097a$. С одной стороны это сечение ограничено слоем только атомов железа, с другой только слоем атомов углерода. На рис.3.5 (a , b) показаны γ – поверхности в сечениях I и II плоскости $(100)_C$ цементита. Векторы **OA**, **OB** соответствуют трансляциям вдоль направления $[010]_C$. Точками **A₃** и **B₂** и симметричными им точками **A'₃** и **B'₂** отмечены положения локальных минимумов, не совпадающих с векторами трансляции. Результирующие значения векторов сдвига, значения энергий обобщенных ДУ в этих точках после проведения процедуры релаксации представлены в табл.3.23. Точность определения положения локальных минимумов вблизи вектора сдвига $\sim 0,17[0\bar{1}2]_C$ не превышает значений, которые даны в последнем столбце табл.3.21. Были определены энергии обоб-

щенных дефектов упаковки для частичных сдвигов вдоль направлений **AA₃**, **BB₂**. Из этих графиков были определены энергии нестабильных дефектов упаковки, данные приведены в табл.3.23.

Таблица 3.23.

Энергии (γ , Дж/м²) и смещения, соответствующие стабильным ДУ и энергии нестабильных ДУ (γ_{us} , Дж/м²) в сечениях I и II плоскости (100)_C

Локальный минимум	γ , Дж/м ²	Смещения	γ_{us} , Дж/м ²
Сеч I, точка A₃	0,47	AA₃ ~0,17[0 $\bar{1}$ 2] _C	2,90
Сеч II, точка B₂	0,75	BB₂ ~0,17[0 $\bar{1}$ 2] _C O₃B₁ ~0,17[0 $\bar{1}$ $\bar{2}$] _C	3,62

Значения энергий в точках локальных сдвигов несколько выше, чем в плоскостях (101)_C и (103)_C, а значения энергий нестабильных дефектов упаковки сопоставимы по величине. Таким образом, возможна передача сдвига $1/2[111](0\bar{1}1)_F \rightarrow 0,17[0\bar{1}2](100)_C$ через межфазную границу Fe/Fe₃C. При движении в цементите частичная дислокация с вектором Бюргерса $0,17[0\bar{1}2]_C$ создает полосу дефекта упаковки, а на межфазной границе образуется ступенька, направленная под углом к плоскости (001)_C (ОС Багаряцкого) или плоскости (101)_C (ОС Исайчева) межфазной границы. Вторая дислокация из феррита не может пройти по той же самой плоскости скольжения, т.к. последующий сдвиг вдоль того же направления в цементите не приводит в точку локального минимума (рис.3.5, а, в).

В случае ОС Исайчева для системы $1/2[11\bar{1}](101)_F$ скольжение в феррите осуществляется вдоль межфазной границы, для ОС Багаряцкого возможна передача сдвига $1/2[\bar{1}\bar{1}1](101)_F \rightarrow 0,15[3\bar{1}\bar{1}](103)_C$, табл.3.20,3.21. Для системы скольжения $1/2[1\bar{1}1](110)_F$ перестройка дислокаций на межфазной границе возможна для обоих типов ориентационных соотношений $1/2[1\bar{1}1](110)_F \rightarrow 0,15[311](\bar{1}03)_C$. На рис. 3.11 (а) представлена γ – поверхность в сечении I плоскости (103)_C, полученная с использованием МД моделирования [55]. Это сечение является наиболее плотно упакованным и ограничено ближай-

шими плоскостями, содержащими только атомы углерода. Точки A_7 и A'_7 являются симметричными и соответствуют положениям локальных минимумов

$$\mathbf{b}_{A_7} = (0,20[010]_C + 0,26[30\bar{1}]_C) = 0,15[3\bar{1}\bar{1}](103)_C + \Delta\mathbf{b}_{A_7} \quad (3.26)$$

$$\mathbf{b}_{A'_7} = (0,20[0\bar{1}0]_C + 0,26[30\bar{1}]_C) = 0,15[311](\bar{1}03)_C + \Delta\mathbf{b}_{A'_7} \quad (3.27)$$

где $|\Delta\mathbf{b}_{A_7}| = |\Delta\mathbf{b}_{A'_7}| \sim 1,0\text{\AA} \sim 0,2a$. Величина векторов Бюргерса остаточных дислокаций $\Delta\mathbf{b}_{C_1}$ остающихся на межфазной границе мала. Точкой A_2 отмечен частичный сдвиг при расщеплении полной дислокации цементита с вектором Бюргерса $[010]$ на две частичные. Значения энергий в точках A_7 и A'_7 локальных минимумов равны $\gamma = 0,44 \text{ J/m}^2$, значение энергии нестабильного ДУ $\gamma_{us} = 3,37 \text{ J/m}^2$, что сопоставимо с соответствующими значениями, приведенными в табл.3.22,3.23. Для систем скольжения $1/2[\bar{1}\bar{1}1](101)_F$ и $1/2[1\bar{1}1](110)_F$ вторая и последующие дислокации из феррита не могут пройти по той же самой плоскости скольжения, т.к. последующий сдвиг вдоль того же направления в цементите не приводит в точку локального минимума (рис.3.11).

3.5.3. Остальные системы скольжения $1/2\langle 111 \rangle\{110\}$ феррита

Оставшиеся шесть систем скольжения феррита объединены по тому признаку, что для них, по-видимому, невозможна передача скольжения через межфазную границу феррит/цементит. Эти системы скольжения феррита и ожидаемые варианты скольжения в цементите (в соответствии с табл.3.20,3.21) представлены в первом столбце табл.3.24. Результаты МД моделирования свидетельствуют о том, что в плоскостях $\{011\}_C$ и $\{121\}_C$ не существует локальных минимумов вблизи векторов сдвига $0,15\langle 311 \rangle_C$ и $0,17\langle 012 \rangle_C$. Локальные минимумы вблизи вектора сдвига $0,15\langle 311 \rangle_C$ получены в плоскости $\{103\}_C$, а локальные минимумы вблизи вектора сдвига $0,17\langle 012 \rangle_C$ – в плоскости $(100)_C$. Однако, в обоих случаях линия их пересечения с плоскостью межфазной границы параллельна направлению $[010]_C$.

Таблица 3.24.

Превращения систем скольжения

Системы скольжения	Линия пересечения $[pqr]_F \rightarrow [pqr]_C$, ОС Багар	Линия пересечения $[pqr]_F \rightarrow [pqr]_C$, ОС Исайч	Угол между $[010]_C$ и $[pqr]_C$ для ОС Багар (ОС Исайч)
$1/2[1\bar{1}1](011)_F \rightarrow 0,15[311](0\bar{1}1)_C$	$[0\bar{1}1]_F \rightarrow [100]_C$	$[\bar{3}\bar{1}1]_F \rightarrow [1\bar{1}\bar{1}]_C$	$90^\circ (\sim 58^\circ)$
$1/2[11\bar{1}](011)_F \rightarrow 0,15[\bar{3}11](0\bar{1}1)_C$	$[0\bar{1}1]_F \rightarrow [100]_C$	$[\bar{3}\bar{1}1]_F \rightarrow [1\bar{1}\bar{1}]_C$	$90^\circ (\sim 58^\circ)$
$1/2[11\bar{1}](\bar{1}10)_F \rightarrow 0,15[\bar{3}11](121)_C$	$[\bar{1}\bar{1}3]_F \rightarrow [2\bar{1}0]_C$	$[110]_F \rightarrow [\bar{1}01]_C$	$61^\circ (\sim 90^\circ)$
$1/2[1\bar{1}1](\bar{1}01)_F \rightarrow 0,15[311](\bar{1}21)_C$	$[1\bar{3}1]_F \rightarrow [210]_C$	$[131]_F \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_C$	$61^\circ (\sim 58^\circ)$
$1/2[111](\bar{1}10)_F \rightarrow 0,17[0\bar{1}2](121)_C$	$[\bar{1}\bar{1}3]_F \rightarrow [2\bar{1}0]_C$	$[110]_F \rightarrow [\bar{1}01]_C$	$61^\circ (\sim 90^\circ)$
$1/2[111](\bar{1}01)_F \rightarrow 0,17[0\bar{1}2](\bar{1}21)_C$	$[1\bar{3}1]_F \rightarrow [210]_C$	$[131]_F \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_C$	$61^\circ (\sim 58^\circ)$

В последнем столбце табл.3.24 даны углы между линиями пересечения плоскостей скольжения феррита и возможных плоскостей скольжения в цементите ($\{103\}_C$ и $(100)_C$). Углы изменяются в пределах $58-90^\circ$, что в соответствии с 1 пунктом LRB критерия составляет значительное препятствие для распространения скольжения через межфазную границу. Таким образом, половина всех возможных систем скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{110\}_F$ феррита не пересекают межфазную границу и участвуют в упрочнении ферритной фазы перлита.

3.5.4. Системы скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{112\}$ феррита

Три системы скольжения $1/2[\bar{1}11](211)_F$, $1/2[\bar{1}11](1\bar{1}2)_F$, $1/2[\bar{1}11](12\bar{1})_F$ содержат вектор Бюргерса дислокаций феррита $1/2[\bar{1}11]_F$, который входит в ОС Багаряцкого и Исайчева (3.15,3.16).

Это наиболее легкий вариант перестройки дислокаций феррита на межфазной границе (сравнить с разделом 3.5.1). Для ОС Багаряцкого скольжение $1/2[\bar{1}11](211)_F$ происходит параллельно плоскости межфазной границы, для ОС Исаячева параллельно межфазной границе реализуется скольжение $1/2[\bar{1}11](1\bar{1}2)_F$. Для остальных случаев в цементе происходит последовательное скольжение частичных дислокаций с вектором Бюргерса $1/2[0\bar{1}0]_C$ в плоскостях $(001)_C$ и $\{101\}_C$ (1-3 строки в табл.3.25). Еще один возможный вариант перестройки системы скольжения феррита при передаче деформации через межфазную границу дан в строке 4, табл.3.25. Возможность реализации этого варианта обусловлена существованием локального минимума на γ -поверхности в наиболее плотно упакованном сечении II плоскости $(021)_C$, что было обнаружено при МД моделировании [54]. На рис. 3.16 (а) сдвиг \mathbf{OD}_5 соответствует вектору $\sim 0,17[0\bar{1}2]_C$. Значения $\gamma^{(021)} = 0,54 \text{ J/m}^2$, $\gamma^{(021)}_{us} = 5,72 \text{ J/m}^2$ достаточно низкие для реализации такого сдвига. Остальные плоскости $\{112\}_F$ при использовании ОС (1,2) дают высокоиндексные плоскости цемента $\{125\}_C$, $\{321\}_C$, $\{141\}_C$, $\{112\}_C$, $\{121\}_C$, имеющие малые межплоскостные расстояния и, соответственно, очень высокие значения энергий обобщенных ДУ. Эти системы скольжения (как и рассмотренные в разделе 3.5.3) не пересекают межфазную границу и участвуют в упрочнении ферритной фазы перлита.

Таблица 3.25.

Превращения систем скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{112\}_F$.

Системы скольжения	Линия пересечения $[pq\bar{r}]_F \rightarrow [pq\bar{r}]_C$, ОС Багар	Линия пересечения $[pq\bar{r}]_F \rightarrow [pq\bar{r}]_C$, ОС Исаяч
$1/2[\bar{1}11](211)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](001)_C$	-	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[\bar{1}11](1\bar{1}2)_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](101)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	-
$1/2[\bar{1}11](12\bar{1})_F \rightarrow 1/2[0\bar{1}0](\bar{1}01)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[111](\bar{2}11)_F \rightarrow 0,17[0\bar{1}2](021)_C$	$[0\bar{1}1]_F \rightarrow [100]_C$	$[351]_F \rightarrow [21\bar{2}]_C$

Таким образом, из 12 систем скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{110\}_F$ феррита только 6 участвуют в передаче деформации через межфазную границу.

Из 12 систем скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{112\}_F$ феррита только 3 участвуют в передаче деформации через межфазную границу, и еще для одной системы (для каждого типа ОС) скольжение происходит параллельно плоскости межфазной границы. Все системы скольжения феррита, для которых возможна передача деформации через Fe/Fe_3C межфазную границу представлены в табл. 3.25, 3.26.

Таблица 3.26.

Превращения систем скольжения $1/2\langle 111 \rangle \{110\}_F$.

Системы скольжения	Линия пересечения $[pqg]_F \rightarrow [pqg]_C$, ОС Багар	Линия пересечения $[pqg]_F \rightarrow [pqg]_C$, ОС Исайч
$1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F \rightarrow$ $1/2[0\bar{1}0](100)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[\bar{1}11](101)_F \rightarrow$ $1/2[0\bar{1}0](103)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[\bar{1}11](110)_F \rightarrow$ $1/2[0\bar{1}0](\bar{1}03)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[111](0\bar{1}1)_F \rightarrow$ $0,17[0\bar{1}2](100)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[\bar{1}\bar{1}1](101)_F \rightarrow$ $0,15[3\bar{1}\bar{1}](103)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$
$1/2[1\bar{1}1](110)_F \rightarrow$ $0,15[311](\bar{1}03)_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$	$[1\bar{1}\bar{1}]_F \rightarrow [010]_C$

Для всех 10 плоскостей при пересечении межфазной границы Fe/Fe_3C выполняются наиболее важные пункты 1,2 LRB критерия. Угол между линиями пресечения падающей и испущенной плоскостей скольжения $\sim 2,0^\circ$ (табл.3.20). Величина вектора Бюргерса остаточных дислокаций $|\Delta br| \sim 0,6 \text{ \AA}$ (табл.3.21). Остальные системы скольжения феррита могут распространяться в пределах одной ферритной пластины, обеспечивая их упрочнение. Таким образом, мы показали, что цементит не является ни недеформируемым, ни полностью пластичным. Легкость

передачи деформации в пределах колонии зависит от ее ориентации относительно направления оси деформирования и, соответственно, типа действующих систем скольжения в феррите и цементите.

Для шести систем скольжения $1/2[\bar{1}11](0\bar{1}1)_F$, $1/2[\bar{1}11](101)_F$, $1/2[\bar{1}11](110)_F$, $1/2[\bar{1}11](211)_F$, $1/2[\bar{1}11](1\bar{1}2)_F$ и $1/2[\bar{1}11](12\bar{1})_F$ феррита по каждой из плоскостей может пройти дислокационное скопление. После прохождения двух дислокаций в структуре цементита в плоскости скольжения восстанавливается идеальный порядок. Поскольку вектор Бюргерса данных систем скольжения параллелен плоскости межфазной границы, то при ее пересечении не образуется сдвига одной части цементитной пластины относительно другой, что не обнаруживается при электронно-микроскопическом исследовании.

Для систем скольжения $1/2[111](0\bar{1}1)_F$, $1/2[11\bar{1}](101)_F$, $1/2[1\bar{1}1](110)_F$ и $1/2[111](\bar{2}11)_F$ деформация с пересечением межфазных границ может происходить последовательно по параллельным плоскостям скольжения, по каждой же плоскости может пройти только одна дислокация. При переходе через межфазную границу для этих систем скольжения вектор Бюргерса дислокаций направлен под углом к ее плоскости, так что на межфазной границе образуется ступенька. Однако, эта ступенька имеет единичную высоту, равную модулю вектора Бюргерса одной дислокации, поскольку последующий сдвиг по той же плоскости не создает в цементите дефекта упаковки с низкой энергией. Деформация в данной системе скольжения должна происходить в параллельных плоскостях. При достижении величины пластической деформации в данной колонии $\varepsilon \sim b/\Delta \sim (1-2)$, (b - модуль вектора сдвига, Δ - среднее расстояние между возможными плоскостями скольжения в цементите) дефекты упаковки плотно заполняют цементитную пластину. Как показано в [68] диффузия углерода в цементите может быть облегчена вблизи плоскости ДУ, поэтому в подобных колониях будет облегчен процесс растворения цементитных пластин и формирования ферритных мостиков, что также наблюдалось экспериментально [61-63].

Результаты атомистических расчетов получены с использованием компьютерных ресурсов КЦОД НИЦ «Курчатовский институт» (<http://computing.kiae.ru>) и суперкомпьютера «Уран» ИММ УрО РАН

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" № 01201463331).

ЧАСТЬ II
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА

Глава 4. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА ПРИ ОТЖИГЕ В α - СОСТОЯНИИ

*И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина, Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец
ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
labmet@imp.uran.ru*

В данной главе приведены исследования дефектов кристаллического строения цементита и эволюции структуры пластинчатого перлита эвтектоидной углеродистой стали У8 при отжиге в α -состоянии методом дифракционной электронной микроскопии.

При дополнительном кратковременном отжиге свежеполученного перлита, проводимого в α -состоянии, наблюдается интенсивное разупрочнение стали со структурой тонкопластинчатого перлита, сопровождающееся снижением намагниченности насыщения [1, 2]. Процессы разупрочнения могли быть вызваны как выделением углерода из ферритной составляющей перлита, так и устранением дефектности цементита, которые возникли в процессе фазового превращения. Кроме того в процессе отжига могли образоваться новые дефекты цементита, связанные с релаксацией напряжений. Рентгеноструктурные исследования показали изменение дифракционной картины от цементита, после дополнительного отжига стали [3]. Была высказана гипотеза о том, что наблюдаемая анизотропия уширения дифракционных максимумов может быть объяснена наличием дефектов упаковки в цементите [4]. Существование дефектной блочной структуры цементита в чугунах было выявлено ранее в работах К.П. Бунина, Ю.Н. Тарана и В.И. Новика [5, 6]. Показано, что кристалл цементита представляет собой систему плоскопараллельных слоев, состоящих в свою очередь из блоков, разориентированных относительно друг друга на угол равный $1' \dots 2'$. Образование такой структуры они объясняли на основании модели распределения атомов углерода в призматических порах кристаллической решетки цементита.

Дефекты в кристаллах цементита образуются и при пластической деформации стали с перлитной структурой [7-9]. Так в работе [8] обнаружено скольжение дислокаций в нескольких плоскостях цементита.

та, в частности, в (100), (010), (001) и (110). Разрушение цементита происходит путем скола по плоскостям (110), (100) и (210). Дефекты упаковки в цементите по плоскостям (001) наблюдали в работах [10, 11]. Существование дефектов в цементите в виде прослоек χ -карбида и тончайших ферритных прослоек описано в работе [12]. Но всё же в литературе имеется лишь ограниченное число исследований, связанных с изучением дефектной структуры недеформированного цементита на электронно-микроскопическом уровне. Именно поэтому в данной главе мы приведем некоторые результаты исследований, относящиеся к дефектам структуры цементита в стали не подвергавшейся пластической деформации.

4.1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах углеродистой эвтектидной стали У8, содержащей 0,8% С, 0,18% Мn, 0,22% Si, 0,17% Cr, 0,12% Ni, 0,10% Cu. Из прутков сечением 12×12 мм вырезали заготовки размером 8×8×22 мм, которые подвергали термообработке. Структуру перлита в стали У8 получали путем изотермической выдержки в течении 5, 30 и 180 мин предварительно нагретых до 1050 °С заготовок в интервале температур от 500 до 700 °С. Тонкую структуру цементита и ферритной матрицы изучали после изотермического превращения аустенита в перлит при 500, 650 и 700 °С, а также после последующего нагрева перлитной структуры до 700 °С с изотермическими выдержками 5, 30, 180 мин и 30 часов.

Изучение характеристик планарных дефектов, обнаруженных внутри цементитных пластин, проводили методом дифракционной электронной микроскопии на микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований изготавливали по стандартным методикам.

Индексирование типа изолированной дефектной плоскости обычно проводят [13, 14] при наклоне образца, выставляя дефектную плоскость перпендикулярно плоскости изображения, или определяя истинное пространственное направление каких-либо двух выделенных пересекающихся прямолинейных отрезков, например, линий дислокаций, принадлежащих рассматриваемой плоскости. Можно также провести индексирование типа изолированной плоскости, содержащей дефекты,

по изменению видимой в различных сечениях ширины части плоскости, отсекаемой верхней и нижней плоскостями фольги.

Чтобы определить индексы плоскостей, содержащих дефекты, мы провели статистическую обработку 16 образцов (перлитных колоний), определяя линию пересечения дефектной плоскости цементита с плоскостью фольги. Известно [13, 14], что при индексировании серии электронно-микроскопических изображений, относящихся к фиксированному микрофрагменту и полученных при разных углах наклона образца в колонне микроскопа (φ- угол наклона образца варьировался в пределах от +45 до -45°), конкретные индексы рефлексов на первой электронограмме в рассматриваемой серии, а также индексы плоскости обратной решетки выбираются произвольно, в рамках данного семейства индексов плоскости. При расшифровке серии электронограмм в качестве первой мы всегда выбирали ту электронограмму, на которой присутствуют рефлексы как ферритной, так и цементитной фаз, в таком сечении, для которого можно было легко определить тип ориентационного соотношения. Далее индексы рефлексов обеих фаз определялись в соответствии с реализовавшимся набором ориентационных соотношений (о.с.), а именно, для о.с. Петча-Питча (Петча – N.J. Petch и Питча – W. Pitsch – о.с. П-П):

$$(100)_{\text{ц}} - 2,6^\circ \text{ от } (3 \bar{1} 1)_{\text{а}}; (010)_{\text{ц}} - 2,6^\circ \text{ от } (131)_{\text{а}}; (001)_{\text{ц}} \parallel (2 \bar{1} 5)_{\text{а}}, \quad (4.1)$$

и для о.с. Багаряцкого:

$$(100)_{\text{ц}} \sim \parallel (\bar{1} 01)_{\text{а}}; (010)_{\text{ц}} \parallel (111)_{\text{а}}; (001)_{\text{ц}} \sim \parallel (\bar{1} 2 \bar{1})_{\text{а}}. \quad (4.2)$$

Наличие жесткой ориентационной связи между двумя фазами и более низкая симметрия орторомбической фазы цементита сделало такой выбор однозначным. Таким образом, для каждого исследованного образца индексы плоскости фольги и линии ее пересечения с дефектной плоскостью определяются в одной и той же фиксированной для всех образцов системе координат, определяемой выбранным типом о.с. Набор различных линий пересечения дает возможность однозначно определить индексы дефектной плоскости.

Вектора сдвига \vec{b}_p , характеризующие дефекты упаковки (ДУ) в цементите, определяли с помощью $\vec{g} \cdot \vec{b}_p$ анализа [14], где \vec{g} – век-

тор обратной решетки для узла, в котором получено темнопольное изображение.

Электронномикроскопический анализ ориентационной связи между структурными составляющими перлита, полученного при разных температурах превращения, показал, что для 14 образцов наблюдаются о.с. П-П, и для двух – о.с. Багаряцкого. Реализация о.с. П-П в большинстве исследованных нами колоний перлита обусловлена достаточно высокими температурами распада γ -фазы. Планарные дефекты в цементите наблюдались при всех исследованных температурах перлитного превращения в интервале 500-700 °С, однако в тонкопластинчатом перлите (полученном при 500 °С) из-за высокой дисперсности структуры и недостаточной разрешающей способности электронного микроскопа провести кристаллогеометрический анализ дефектов не удалось. Основной объем исследований проведен для структуры с грубопластинчатым перлитом, полученным при 650 и 700 °С, когда межпластинчатое расстояние перлита достаточно велико, что позволяет проводить измерения с большей точностью.

4.2. ДЕФЕКТЫ ЦЕМЕНТИТА КРУПНОПЛАСТИНЧАТОГО СВЕЖЕОБРАЗОВАННОГО ПЕРЛИТА

Участок перлитной структуры с наблюдаемыми дефектами в цементите, показан на рис.4.1. Видно, что в данном случае мы имеем дело не с изолированной плоскостью, а с системой параллельных, близко расположенных плоскостей, так что отчетливо видна и регистрируется только линия пересечения дефектной плоскости с нижней плоскостью фольги. Поэтому оказалось невозможным так повернуть образец при наклоне гониометра микроскопа, чтобы точно установить положение плоскости дефекта перпендикулярное плоскости изображения. Кроме линии пересечения дефектной плоскости с плоскостью фольги, мы пытались также определить направление линии пересечения дефектной плоскости с плоскостью габитуса фаз феррит-цементит. Однако точность такого определения оказалась низкой, так как наблюдался большой разброс значений из-за того, что на изображении проекция этой линии была очень короткой, а контраст размытым из-за присутствующих на межфазной границе дефектов. Таким образом, нам удалось надежно определить только линию пересечения дефектной плоскости с плоскостью фольги.

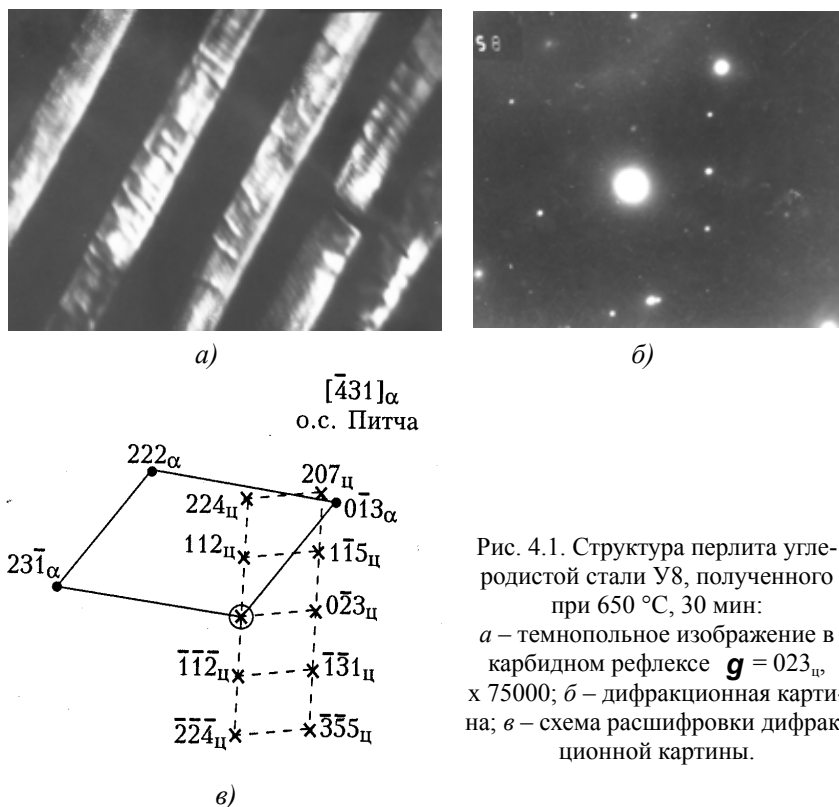


Рис. 4.1. Структура перлита углеродистой стали У8, полученного при 650 °С, 30 мин:

a – темнопольное изображение в карбидном рефлексе $g = 023_{\text{ц}}$, $\times 75000$; *б* – дифракционная картина; *в* – схема расшифровки дифракционной картины.

Темнопольное изображение в карбидном рефлексе участка структуры с пластинами цементита перлита, полученного при 650 °С, 30 мин, приведено на рис. 4.1 *a*. Видно, что пластина цементита имеет неоднородный контраст и содержит множественные дефекты в виде тонких параллельных полос, расположенных под некоторым углом к поверхности раздела фаз феррит/цементит. Расстояние между отдельными полосками составляет 25-30 нм. На рис. 4.1 *б* показана дифракционная картина, снятая с участка перлитной колонии, содержащего дефекты в цементите. Между ферритом и цементитом в этой перлитной колонии реализуются о.с. П-П. Плоскость габитуса цементит/феррит $(001)_{\text{ц}} \parallel (2\bar{1}5)_{\alpha}$. Кристаллографический анализ показал, что планарный дефект залегает в плоскости $(101)_{\text{ц}}$. Аналогичные результаты были получены в 7 из 16 исследованных нами перлитных колоний.

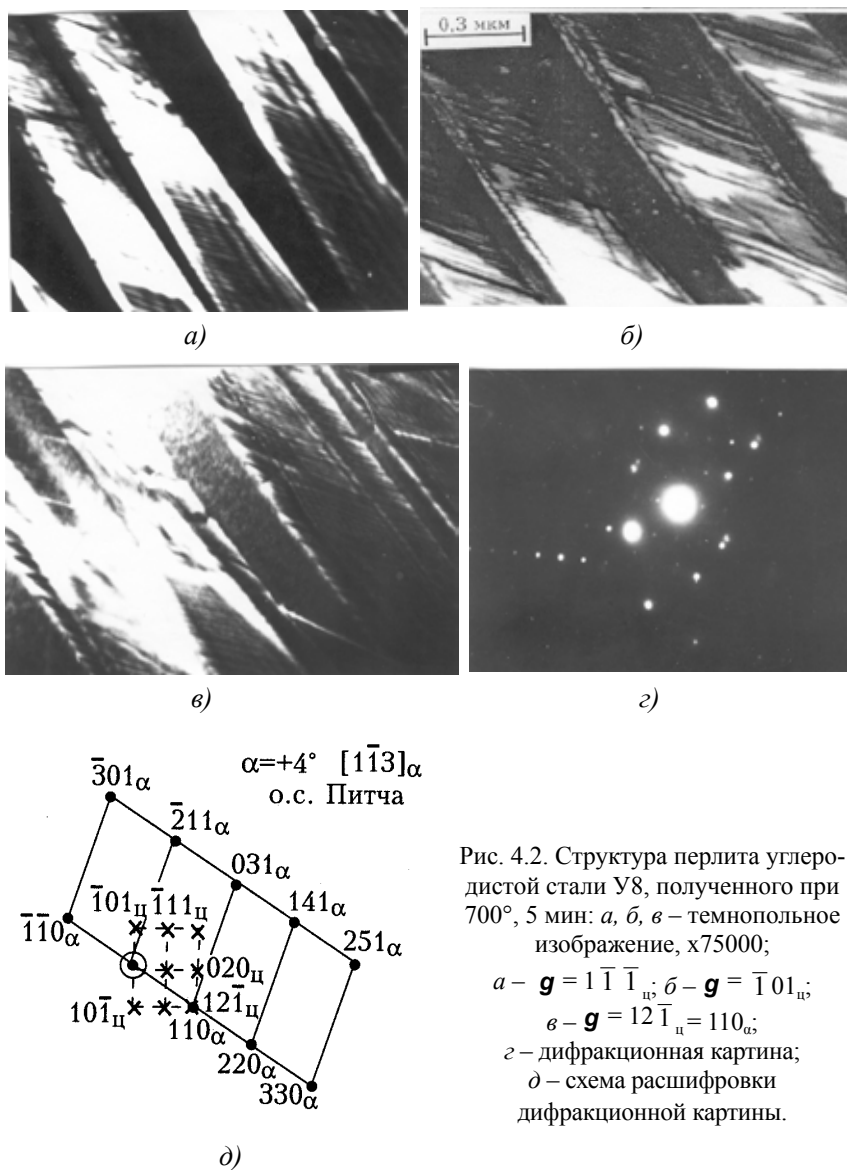


Рис. 4.2. Структура перлита углеродистой стали У8, полученного при 700° , 5 мин: а, б, в – темнопольное изображение, $\times 75000$;

а – $\mathbf{g} = 1\bar{1}\bar{1}_\alpha$; б – $\mathbf{g} = \bar{1}01_\alpha$;

в – $\mathbf{g} = 12\bar{1}_\alpha = 110_\alpha$;

г – дифракционная картина;

д – схема расшифровки дифракционной картины.

Планарные дефекты в виде тонких полос внутри цементитных пластин наблюдаются также в перлите, полученном в процессе изотерми-

фекта $(011)_\alpha \sim \parallel (103)_\pi$. Совпадение плоскости планарного дефекта с плоскостью кристаллографического типа $\{103\}_\pi$ наблюдалась в 10 исследованных перлитных колониях, из них в 8 между ферритом и цементитом реализовались о.с. П-П, в двух – о.с. Багаряцкого.

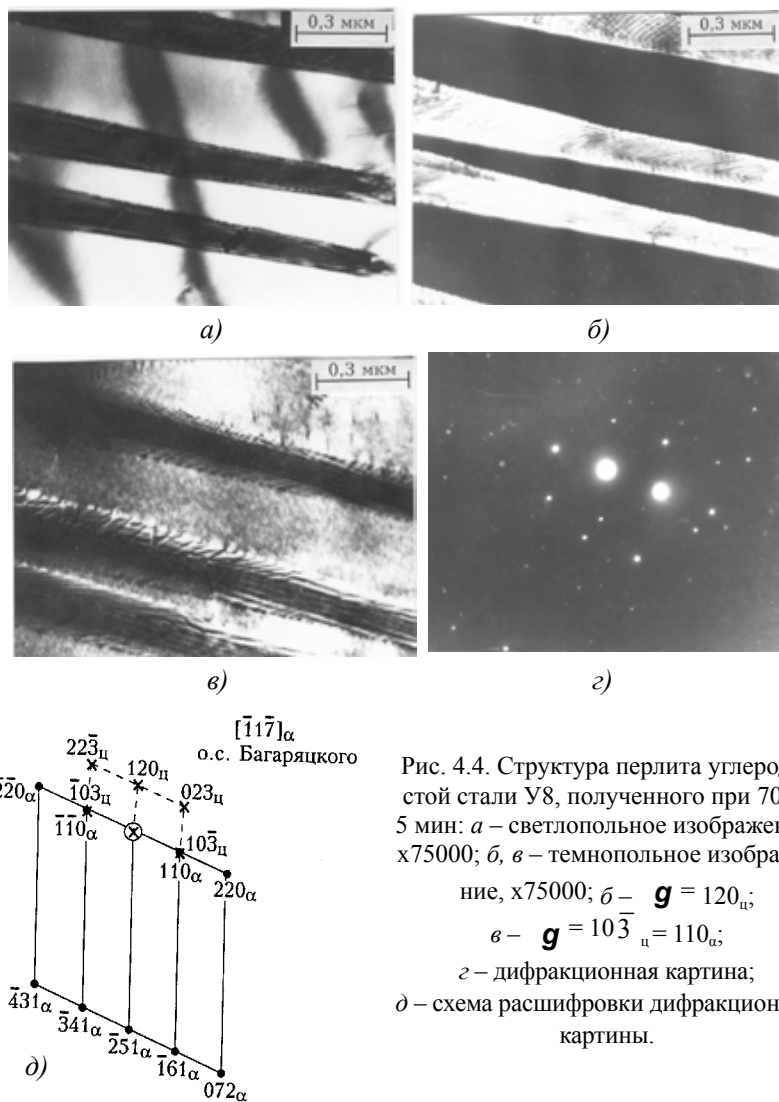


Рис. 4.4. Структура перлита углеродистой стали У8, полученного при 700° , 5 мин: а – светопольное изображение, $\times 75000$; б, в – темнопольное изображение, $\times 75000$; г – $\mathbf{g} = 120_\pi$;

в – $\mathbf{g} = 103_\pi = 110_\alpha$;

д – дифракционная картина;

е – схема расшифровки дифракционной картины.

На основе кристаллографического анализа дифракционных картин, полученных с пластин цемента, содержащих дефектные плоскости, были построены сводные (для 16 перлитных колоний) стереографические проекции следов пересечения дефектных плоскостей с плоскостью фольги в ферритных и цементитных координатах (рис. 4.5), по методике, описанной выше.

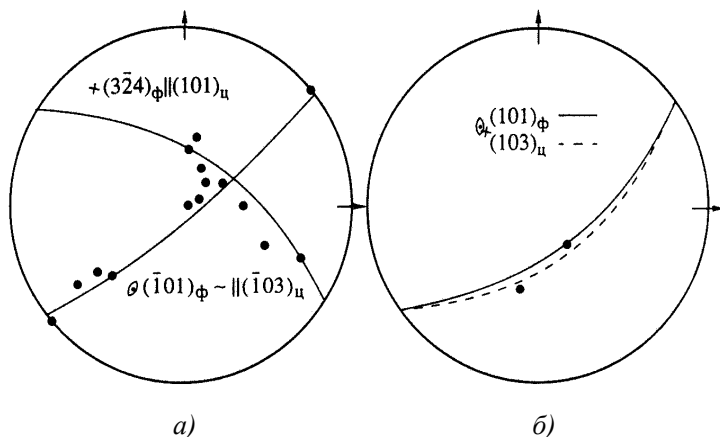


Рис. 4.5. Положения линий пересечения дефекта с плоскостью фольги для всех исследованных перлитных колоний в случае реализации между ферритом и цементитом о.с. Питча (а) и о.с. Багаряцкого (б). ● — направление пересечения плоскости дефекта с плоскостью фольги.

На рис. 4.5 а представлены результаты для случая реализации о.с. П-П. Видно, что половина направлений пересечения плоскости дефекта с плоскостью фольги лежит в пределах $5-7^\circ$ в плоскости $(3\bar{2}4)_\phi$, а другая половина направлений — в плоскости $(\bar{1}01)_\phi$, что в кристаллической решетке цемента соответствует плоскостям $(101)_ц$ и $(\bar{1}03)_ц$. На рис. 4.5 б представлены результаты для случая реализации между ферритом и цементитом о.с. Багаряцкого. Видно, что направления пересечения плоскости дефекта с плоскостью фольги принадлежат плоскости $(101)_\phi \sim \parallel (103)_ц$. Таким образом, наиболее вероятными дефектными плоскостями в цементите являются плоскости двух кристаллографических типов: $\{101\}_ц$ и $\{103\}_ц$. Эти результаты согласуются с

литературными данными, так как ранее в работе [4] уже была высказана гипотеза о том, что плоскости кристаллографического типа $\{103\}_{\Pi}$ могут содержать дефекты.

Рассмотрим возможные причины образования обнаруженных планарных дефектов в цементите. Их появление может быть связано с особенностями перлитного распада аустенита эвтектоидной стали, так как дефекты были обнаружены в «свежем» перлите, зафиксированном сразу же после завершения эвтектоидного превращения без деформации и без дополнительной изотермической выдержки. Уже давно известно, что перлитное превращение инициируется образованием зародышевых центров карбидной фазы [15], в то время как при бейнитном превращении вначале появляются зародыши α -фазы. В литературе неоднократно отмечалось наличие ориентационной связи между фазами, участвующими в перлитном превращении [14, 16] и прежде всего, как мы уже отмечали, между ферритом и цементитом. Что касается их ориентационной связи с аустенитом, на месте которого образуется перлитная колония, то здесь ситуация намного сложнее. Существует мнение [16], что перлитная колония зарождается на границе аустенитного зерна и растет в соседнее зерно, сохраняя ориентационную связь с первым аустенитным зерном. Однако в монокристалле или в крупнозернистом материале перлитная колония может зарождаться не только по границам, но и в теле зерна. В рассматриваемых нами случаях все исследованные колонии располагались вдали от границ аустенитного зерна, поэтому ориентационная связь с аустенитом соседнего зерна исключалась. Аустенит, на месте которого сформировалась перлитная колония, также может иметь ориентационную связь с цементитом или ферритом перлита, например, при зарождении перлитной колонии на видманштеттовых выделениях феррита или цементита, имеющих в свою очередь ориентационную связь с аустенитом. В работе [17] было показано, что феррит перлита по отношению к аустениту имеет текстуру, более сложную, чем мартенсит, в случае выполнения о.с. Курдюмова-Закса. В то же время между аустенитом и цементитом перлита могут реализовываться несколько вариантов о.с. – о.с. Питча [18], о.с. Джоу [19], о.с. Слизвика [20].

В эвтектоидной углеродистой стали аустенит невозможно переохладить до комнатной температуры, поэтому не удастся установить экспериментально кристаллогеометрические соотношения между

всеми фазами. Однако можно предположить, что в нашем случае на процесс роста перлитной колонии и появление дефектов в цементите оказывает влияние наличие ориентационной связи между всеми тремя фазами, участвующими в превращении.

В [16] было отмечено, что между аустенитом и ферритной составляющей перлита могут реализовываться о.с. близкие к о.с. Курдюмова-Закса. Согласно [16], если между ферритом и цементитом в перлитной колонии реализуются о.с. П-П (4.1), между ферритом и аустенитом - о.с. Курдюмова-Закса:

$$\langle 111 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 011 \rangle_{\gamma}; \{1\bar{1}0\}_{\alpha} \parallel \{11\bar{1}\}_{\gamma}; \{112\}_{\alpha} \parallel \{112\}_{\gamma}, \quad (4.3)$$

а между аустенитом и цементитом - о.с. Кутелии:

$$[010]_{\alpha} \sim \parallel \langle 3\bar{2}\bar{9} \rangle_{\gamma}; [001]_{\alpha} \sim \parallel \langle 39\bar{1} \rangle_{\gamma}; [100]_{\alpha} \sim \parallel \langle 3\bar{1}1 \rangle_{\gamma},$$

осевые направления решетки цементита, будут близки к следующим осевым направлениям в решетках аустенита и феррита:

$$\begin{aligned} [100]_{\alpha} &\sim \parallel \langle 3\bar{1}1 \rangle_{\gamma} \sim \parallel \langle 311 \rangle_{\alpha}; \\ [010]_{\alpha} &\sim \parallel \langle 3\bar{1}\bar{9} \rangle_{\gamma} \sim \parallel \langle 11\bar{3} \rangle_{\alpha}; \\ [001]_{\alpha} &\sim \parallel \langle 130 \rangle_{\gamma} \sim \parallel \langle \bar{2}51 \rangle_{\alpha}. \end{aligned}$$

Рассмотрим тот случай, когда по нашим экспериментальным данным фазы феррита и цементита в конечном состоянии перлита связаны ориентационным соотношением П-П (4.1). Допустим, что превращение аустенита в цементит происходит в соответствии с ориентационными соотношениями Питча [18]:

$$[010]_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}; (001)_{\alpha} \parallel \{225\}_{\gamma}; (100)_{\alpha} \parallel \{554\}_{\gamma}. \quad (4.4)$$

Предположим, что энергетически выгодно наличие ориентационной связи феррита с аустенитом близкой к о.с. Курдюмова-Закса (4.3). Такая корреляция предполагает, что в тройной системе будет реализовываться следующая цепочка ориентационно связанных α - γ - α фаз:

$$(001)_{\alpha} \parallel \{225\}_{\gamma} \sim \parallel (\bar{2}\bar{1}5)_{\alpha}; [010]_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma} \sim \parallel [131]_{\alpha}. \quad (4.5)$$

В работе [19] наблюдалась также и другая ориентационная связь между аустенитом и цементитом – о.с. Джойс:

$$[001]_{\text{ц}} \parallel \langle 135 \rangle_{\gamma}; [010]_{\text{ц}} \parallel \langle 013 \rangle_{\gamma}; [100]_{\text{ц}} \parallel \langle 123 \rangle_{\gamma}. \quad (4.6)$$

Реализация о.с. Джойса дает другую цепочку соотношений между α - γ - α фазами:

$$(001)_{\text{ц}} \parallel \{135\}_{\gamma} \sim \parallel (\bar{2} \ \bar{1} \ 5)_{\alpha}; [010]_{\text{ц}} \parallel \langle 013 \rangle_{\gamma} \sim \parallel [131]_{\alpha}. \quad (4.7)$$

Существует 24 варианта ориентировок α -фазы, выделяющейся из аустенита в соответствии с о.с. Курдюмова-Закса, но не все они могут приводить к реализации этих соотношений. Выясним, какие из возможных вариантов ориентировок о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и ферритом могут наиболее точно удовлетворить указанным цепочкам соотношений (4.5) и (4.7) между всеми тремя фазами. Для различных типов о.с. между аустенитом и цементитом построим α - γ матрицы ориентационного соответствия $A_{\alpha\gamma}$. Для некоторого фиксированного, полученного экспериментально набора направлений $\mathbf{a}_{\alpha 1} = [\bar{2} \ \bar{1} \ 5]_{\alpha}$ и $\mathbf{a}_{\alpha 2} = [131]_{\alpha}$, параллельных $[001]_{\text{ц}}$ и $[010]_{\text{ц}}$, соответственно, с использованием набора матриц $A_{\alpha\gamma}$ проверяем на какой угол отклоняются векторы $\mathbf{a}_{\gamma 1} = A_{\alpha\gamma} \mathbf{a}_{\alpha 1}$ и $\mathbf{a}_{\gamma 2} = A_{\alpha\gamma} \mathbf{a}_{\alpha 2}$ от ближайших к ним векторов $\langle 225 \rangle_{\gamma}$ и $\langle 110 \rangle_{\gamma}$, которые также должны быть параллельны направлениям $[001]_{\text{ц}}$ и $[010]_{\text{ц}}$ (см. соотношения 4.5) или паре векторов $\langle 135 \rangle_{\gamma}$ и $\langle 013 \rangle_{\gamma}$ в соответствии с соотношениями (4.7). Пары векторов $\mathbf{a}_{\alpha 1}$, $\mathbf{a}_{\alpha 2}$ и $\mathbf{a}_{\gamma 1}$, $\mathbf{a}_{\gamma 2}$ однозначно задают кристаллографические ориентации решеток феррита и аустенита. Третья пара векторов $\mathbf{a}_{\alpha 3}$ и $\mathbf{a}_{\gamma 3}$ вычислялась как векторное произведение первых двух. Полученные расчетные значения углов для вариантов, дающих минимальные значения углов ϕ_1 между векторами $\mathbf{a}_{\gamma 1}$ и $\langle 225 \rangle_{\gamma}$, ϕ_2 между векторами $\mathbf{a}_{\gamma 2}$ и $\langle 110 \rangle_{\gamma}$, ϕ_1 между векторами $\mathbf{a}_{\gamma 1}$ и $\langle 135 \rangle_{\gamma}$ и ϕ_2 между векторами $\mathbf{a}_{\gamma 2}$ и $\langle 013 \rangle_{\gamma}$, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Результаты расчета матриц ориентационного соответствия решеток феррита и аустенита

I. Между цементитом и аустенитом реализуются о.с. Питча: $\langle 010 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}, \langle 001 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 225 \rangle_{\gamma}, \langle 100 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 554 \rangle_{\gamma}$			
$\varphi_1 = 11,316^\circ; \varphi_2 = 4,587^\circ$			
цементит	аустенит	феррит	аустенит
010	$\bar{1} 10; 110; 0 \bar{1} 1;$ $011; 10 \bar{1}; 101$	011	$\bar{1} 11; 11 \bar{1}; 1 \bar{1} 1;$ $\bar{1} 11; 11 \bar{1}; 1 \bar{1} 1$
001	$225; \bar{2} 2 \bar{5}; 522;$ $\bar{5} \bar{2} 2; 252; 2 \bar{5} \bar{2}$	$1 \bar{1} 1$	$110; \bar{1} 10; 011;$ $0 \bar{1} 1; 101; 10 \bar{1}$
II. Между цементитом и аустенитом реализуются о.с. Джоу $\langle 010 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 013 \rangle_{\gamma}, \langle 001 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 135 \rangle_{\gamma}, \langle 100 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 123 \rangle_{\gamma}$			
$\varphi_1 = 3,835^\circ; \varphi_2 = 2,431^\circ$			
цементит	аустенит	феррит	аустенит
010	$130; \bar{1} 30; 013;$ $0 \bar{1} 3; 301; 30 \bar{1}$	$\bar{1} 10$	$\bar{1} 11; 11 \bar{1}; 1 \bar{1} 1;$ $\bar{1} 11; 11 \bar{1}; 1 \bar{1} 1$
001	$3 \bar{1} 5; \bar{3} \bar{1} \bar{5}; 53 \bar{1};$ $\bar{5} \bar{3} \bar{1}; \bar{1} 53; \bar{1} \bar{5} \bar{3}$	111	$110; \bar{1} 10; 011;$ $0 \bar{1} 1; 101; 10 \bar{1}$

Подобные расчеты уже проводились ранее в работе [18] для эвтектоидной стали. Полученные нами результаты коррелируют с данными [18]. Один из вариантов для случая реализации цепочки соотношений (5) между α - γ - α фазами, а именно:

$$[100]_{\alpha} \sim \parallel [3 \bar{1} 1]_{\alpha} \quad [100]_{\alpha} \parallel [\bar{5} 54]_{\gamma} \quad [011]_{\alpha} 10^\circ \text{ от } [11 \bar{1}]_{\gamma};$$

$$[010]_{\alpha} \sim \parallel [131]_{\alpha} \quad [010]_{\alpha} \parallel [110]_{\gamma} \quad [1 \bar{1} 1]_{\gamma} 6^\circ \text{ от } [\bar{1} 10]_{\gamma};$$

$$[001]_{\alpha} \parallel [\bar{2} \bar{1} 5]_{\alpha} \quad [001]_{\alpha} \parallel [\bar{2} 2 \bar{5}]_{\gamma} \quad [\bar{2} \bar{1} 1]_{\alpha} 4^\circ \text{ от } [\bar{1} \bar{1} \bar{2}]_{\gamma},$$

представлен на стереографической проекции (рис. 4.6). Варианты, дающие минимальные значения углов между указанными выше векторами для случая реализации цепочки соотношений (4.7) между γ - α - α фазами

представлены в табл. 4.1. Приведенные варианты минимальных значений углов между направлениями $[010]_{\alpha}$ и $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ соответствуют представлениям о существовании инвариантного направления при фазовых превращениях (направления, вдоль которого наблюдается наилучшее соответствие положений атомов в кристаллических решетках, участвующих в превращении фаз) [20, 21]. Таким инвариантным направлением в цементите является направление $[010]_{\alpha}$, входящее в о.с. Питча.

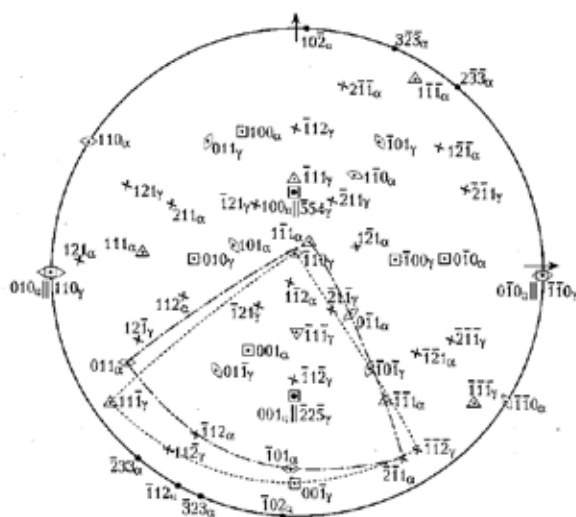


Рис. 4.6. Стереографическая проекция полюсов феррита, цементита и аустенита, на месте которого образовалась перлитная колония, для случая реализации о.с. Питча.

Из расчета (см. Табл. 4.1) видно, что только небольшая часть возможных вариантов дает параллельность векторов n'_{α} и n_{γ} с отклонением $<5^{\circ}$ (рис. 4.7 а), где n_{γ} – вектор нормали к плоскости габитуса γ/α параллельный направлению $\langle 225 \rangle_{\gamma}$, а n'_{α} – вектор, в который трансформируется n_{γ} после фазового превращения. Для большого числа вариантов вектор n'_{α} должен быть развернут на довольно большой угол ϕ , чтобы получить вектор n_{α} – вектор нормали к габитусной плоскости α/α параллельный направлению $[2 \bar{1} 5]_{\alpha}$ (см. рис.4.7 а), соответствующий экспериментально наблюдаемому ориентационному соотношению П-П между ферритом и цементитом. Несоответствие решеток

цементита и феррита в перлитной колонии может компенсироваться либо за счет образования сетки межфазных дислокаций, либо межфазных ступенек, что экспериментально наблюдалось во многих работах [22-24]. В нашем случае обнаружен дополнительный механизм компенсации несоответствия кристаллических решеток фаз при $\gamma \rightarrow \alpha + \text{ц}$ превращении, который осуществляется, по-видимому, последовательными сдвигами по системе параллельных плоскостей в решетке цементита (рис. 4.7 б), наряду с образующейся системой межфазных ступенек и дислокаций.

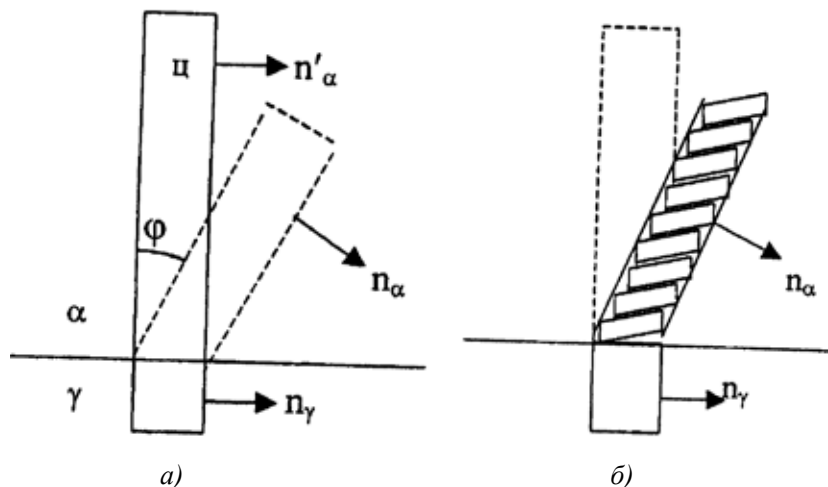


Рис. 4.7. Схема роста пластины цементита, содержащей планарные дефекты: а – ориентация нормалей к межфазной поверхности в процессе превращения; б – система параллельных плоскостей в цементите, по которым осуществляется последовательный сдвиг

Наблюдаемые нами планарные дефекты в цементите для случая реализации в перлитной колонии о.с. П-П, как уже упоминалось выше, располагаются в плоскостях $(101)_\text{ц}$ и $(\bar{1}03)_\text{ц}$, для случая реализации о.с. Багаряцкого – в $(103)_\text{ц}$. Рассмотрим кристаллогеометрические особенности расположения атомов железа в этих плоскостях.

Пространственную решетку цементита, как и любого кристаллического тела, можно построить последовательным переносом (трансляцией) атомного узора плоскости на кратчайший полный вектор кристал-

лической решетки \vec{b}_n , не лежащий в плоскости. Причем $\vec{b}_n = \vec{d} + \vec{b}_0$, где \vec{d} – вектор перпендикулярный к плоскости и равный межплоскостному расстоянию, а \vec{b}_0 – вектор тангенциального смещения эквивалентных атомов в соседних плоскостях. В итоге такой трансляции возникает идеальная последовательность одинаковых, эквидистантных атомных плоскостей, сдвинутых друг по отношению к другу на вектор \vec{b}_0 в проекции. Дефект упаковки (ДУ) может возникнуть в том случае, если существует некоторое промежуточное положение всех атомов плоскости как единого целого, для которого энергия кристалла имеет относительный минимум. Энергия атомов в этом положении обычно оказывается выше, чем для идеального положения атомов, но разность энергий невелика. Эту разность свободных энергий рассчитывают на единицу площади и называют энергией дефекта упаковки (ЭДУ) [26]. ДУ возникает вследствие сдвига всех атомов плоскости из нормальных положений в промежуточные на некоторый вектор \vec{b}_p . Иногда позиции атомов в ДУ совпадают в проекции с позициями атомов плоскости, следующей за ближайшей. ДУ в этом случае представляет собой как бы двухслойный двойник, а вектор сдвига $\vec{b}_p = -2\vec{b}_0$. Последовательное распространение ДУ на каждую следующую плоскость приводит к утолщению двойника. Таким образом, в решетке цементита существует возможность образования ДУ.

На рис. 4.8 представлена проекция на плоскости $(010)_c$ атомов железа, принадлежащих решетке цементита. Интересующие нас плоскости, содержащие дефекты, перпендикулярны рассматриваемой плоскости изображения $(010)_c$, их следы нанесены на проекцию. Семейство плоскостей $\{103\}_c$ образовано трансляцией на расстояние $2,013 \text{ \AA}$ комплекса из шести параллельных плоскостей, расстояния между которыми изменяются от $0,108 \text{ \AA}$ до $1,461 \text{ \AA}$. Особенность расположения плоскостей $\{103\}_c$ состоит в том, что пять из них находятся на малом расстоянии друг от друга, суммарное расстояние между первой и пятой плоскостью составляет $d_1 = 0,552 \text{ \AA}$, а шестая плоскость (она же первая в следующем комплексе) находится на значительном расстоянии от первых пяти $d_2 = 1,461 \text{ \AA}$ (см. рис. 4.8). Известно, что низкоэнергетические ДУ должны образовываться в плотноупакованных плоскостях, то есть в плоскостях с большим межплоскостным расстоянием. Нали-

чие большого межплоскостного расстояния d_2 в семействе плоскостей $(103)_c$ дает основание предположить возможность формирования низ-коэнергетического ДУ в этой плоскости. ДУ характеризуется вектором сдвига \vec{b}_p . Вектор сдвига, характеризующий рассматриваемый ДУ в плоскости $(103)_c$ может быть равным $\vec{b}_1 = 1/k[\bar{3} \ 01]$. Из рис. 4.8 видно, что сдвиг атомов из положений 1 и 2 в положения 3 и 4 соответствует $\vec{b}_1 = 1/6[\bar{3} \ 01]$.

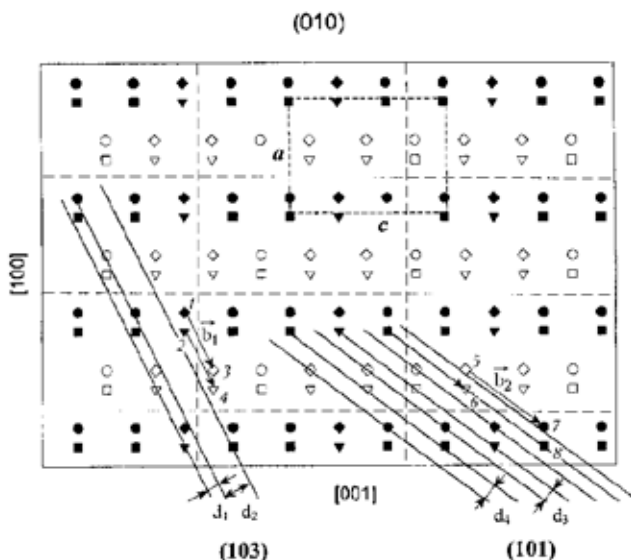


Рис. 4.8. Проекция атомов железа кристаллической решетки цементита на плоскость $(010)_c$. Разными значками показаны атомы железа, принадлежащие различным слоям. d_1 – суммарное расстояние между первой и пятой плоскостью из семейства плоскостей $\{103\}_c$, d_2 – расстояние между пятой и шестой плоскостью из семейства плоскостей $\{103\}_c$, d_3 и d_4 – то же для семейства плоскостей $\{101\}_c$.

В половине исследованных перлитных колоний, как показал кристаллографический анализ, планарные дефекты в цементите располагаются в плоскостях $(101)_c$. Расстояния между различными плоскостями из системы плоскостей $\{101\}_c$, следы которых также показаны на рис. 4.8, приблизительно одинаковы для пяти из шести плоскостей и

составляют $d_3=0,593 \text{ \AA}$, а шестая плоскость располагается на расстоянии $d_4=0,765 \text{ \AA}$ (полная трансляция для комплекса из шести плоскостей $\{101\}_c$ составляет $d=3,757 \text{ \AA}$). Таким образом, для системы плоскостей $\{101\}_c$, также как и для системы плоскостей $\{103\}_c$, существует одна плоскость, в которой возможно образование планарных дефектов. Вектор сдвига, характеризующий ДУ в плоскости $(101)_c$ может быть равен $\vec{b}_2 = 1/2[\bar{1}01]$. Из рис. 4.8 видно, что сдвиг атомов из положений 5 и 6 в положения 7 и 8 соответствует \vec{b}_2 . При сдвиге в плоскости $(\bar{1}03)_c$ на вектор \vec{b}_1 и в плоскости $(101)_c$ на вектор \vec{b}_2 не изменяются положения атомов в проекции соответствующих плоскостей на плоскость $(010)_c$.

Для одной из перлитных колоний, в которой по данным кристаллографического анализа планарные дефекты в цементите располагаются в плоскостях $(101)_c$, экспериментально мы наблюдали погасание контраста от ДУ в действующих отражениях $\mathbf{g} = 010_c$ (рис. 4.9) и $\mathbf{g} = \bar{1}11_c$, что соответствует условию погасания $\mathbf{g} \cdot \vec{b}_2 = 0$.

Если предположить, что вектор сдвига, характеризующий образующийся ДУ, лежит в плоскости $(101)_c$, то есть принадлежит плоскости дефекта, тогда \vec{b}_2 должен лежать вдоль направления $[\bar{1}k1]$. Из условия погасания в действующем отражении $\mathbf{g} = 010_c$ следует, что $k=0$. Таким образом, вектор сдвига \vec{b}_2 параллелен направлению $[\bar{1}01]_c$, это подтверждается также погасанием контраста от дефекта в действующем отражении $\mathbf{g} = \bar{1}1\bar{1}_c$. Отметим, что при погасании контраста от дефектов на габитусной плоскости отчетливо видна система межфазных дислокаций (см. рис. 4.9).

В работе [7] при деформации пластинчатого перлита наблюдали двойникование, причем двойники переходили из феррита в цементит.

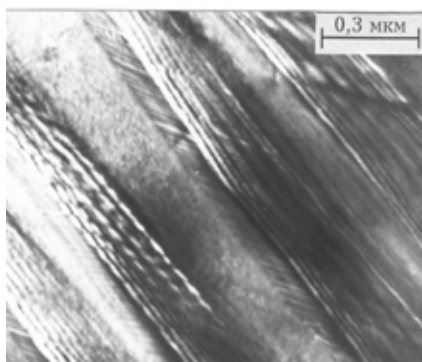


Рис. 4.9. Темнопольное изображение участка структуры пластинчатого перлита стали У8, полученного при 700°C , $\mathbf{g} = 010_c$, $\times 75000$.

Однако плоскость и направление двойникования в цементите не были определены. Планарные дефекты в виде чередующихся плоскостей в цементите могут быть образованы тонкими двойниковыми прослойками. Однако этот вопрос требует дальнейшего более подробного экспериментального и теоретического изучения.

Рассмотренные особенности расположения атомов в плоскостях кристаллографического типа $\{101\}_c$ и $\{103\}_c$ позволяют предположить возможность образования планарных дефектов в этих плоскостях. Более точная количественная оценки предполагает расчет энергии образования рассматриваемых ДУ с учетом взаимодействия пар атомов железо-железо и железо-углерод. Кроме того, энергия ДУ будет определять величину и направление вектора сдвига в кристаллической решетке цементита ($\vec{b_p}$), который может отличаться от предложенных нами из качественных соображений.

Таким образом, в углеродистой эвтектоидной стали У8 со структурой пластинчатого перлита, полученного при температурах превращения 500, 650 и 700°C, обнаружены планарные дефекты в цементите свежеобразованного перлита. Определен кристаллографический тип дефектных плоскостей в цементите. Показано, что планарные дефекты располагаются в плоскостях $\{101\}$ и $\{103\}$ цементита. На основе анализа кристаллографической связи между фазами, участвующими в изотермическом превращении аустенита с образованием пластинчатого перлита, рассмотрена причина образования планарных дефектов в цементите, как одного из возможных механизмов компенсации несоответствия кристаллических решеток аустенита, феррита и цементита.

4.3 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ КОАГУЛЯЦИИ ЦЕМЕНТИТА ПРИ ОТЖИГЕ ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА

В машиностроении в большинстве случаев предпочтение отдается сталям со структурой глобулярного перлита, что прямо предписано ГОСТами. Такая структура обладает целым рядом преимуществ по сравнению со структурой пластинчатого перлита. Именно поэтому на практике разработано несколько вариантов сфероидизирующего отжига, обеспечивающих получение зернистого или глобулярного перлита [27]. При сфероидизации карбидов уменьшается твердость стали и повышается ее пластичность, что улучшает обрабатываемость резанием и штампуемость стали, а также создаются более благоприятные условия

для последующего упрочнения путем закалки и отпуска. Однако для превращения пластинчатого перлита в глобулярный, если не использовать предварительной деформации, требуется длительная изотермическая выдержка, достигающая десятков и сотен часов. Так например, для перлита с межпластиночным расстоянием 0,2-0,3 мкм - более 100 ч. В работе [28] описан способ получения зернистого перлита в процессе изотермического распада аустенита после предварительного термоциклирования, что позволяет сократить время термообработки. Влияние предварительной пластической деформации пластинчатого перлита на ускорение процессов коагуляции рассмотрено в работах [9, 29].

Эволюция пластинчатой карбидной фазы при сфероидизирующем отжиге включает в себя процессы дробления пластин, сфероидизации полученных фрагментов и их коалесценции. Процессы сфероидизации и коалесценции рассмотрены в работах [7, 11, 27, 30, 31]. Обычно эти процессы хорошо объясняются стремлением системы, в данном случае двухфазной смеси феррита и цемента, уменьшить величину межфазной поверхности карбидных частиц, при этом не рассматриваются другие причины, приводящие к трансформации частиц.

Наиболее полно такой подход применим к описанию процесса коалесценции карбидов, то есть роста крупных частиц за счет растворения мелких. Существует несколько модельных представлений, описывающих этот процесс. Наиболее известным из них является модель Лифшица-Слезова. Согласно этой модели приграничная концентрация в твердом растворе вблизи каждой частицы зависит от ее радиуса по формуле:

$$C(r) = C(\infty) \exp \left\{ V_K^M [2\gamma / (rRT)] \right\},$$

где γ – удельная свободная энергия поверхности раздела. В твердом растворе возникает неоднородность по концентрации и поэтому диффузионные потоки будут направлены от мелких частиц к крупным. Физический смысл модели Лифшица-Слезова в приложении к коалесценции цемента заключается в том, что в феррите около частиц цемента, имеющих малый радиус и, следовательно, большую кривизну поверхности, создается избыточная, по сравнению с равновесной, концентрация атомов углерода, в то время как около крупных частиц концентрация атомов углерода меньше. Это приводит к оттоку атомов углерода от мелких частиц к крупным и, следовательно, к растворению мелких и росту крупных частиц.

В большинстве моделей, в том числе в модели Лифшица-Слезова, учитываются, по существу, только геометрические характеристики частиц. Введение единой усредненной величины удельной поверхностной энергии (γ_0) предопределяет и форму частиц – сферическую, и протекание процесса – только в сторону уменьшения суммарной величины поверхности частиц. При этом предполагается, что поверхностная межфазная энергия не зависит от типа границы. В то же время из кристаллографии известно, что различные грани кристалла обладают различной величиной поверхностной энергии, поэтому реальные кристаллы не имеют сферической формы и их поверхность больше, чем у сферических частиц того же объема. В литературе известны только единичные работы, в которых учитывается кристаллографическая огранка поверхности частиц. При учете анизотропии межфазной поверхностной энергии возможно протекание процессов, приводящих к увеличению суммарной поверхности частиц, если это приведет к снижению суммарной поверхностной энергии.

Кроме того процесс дробления пластин цементита, приводящий к образованию дополнительной поверхности раздела фаз, не может быть объяснен с точки зрения уменьшения поверхности частиц. Движущей силой такого изменения структуры может быть релаксация упругих напряжений, возникших в процессе перлитного превращения $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{ц})$. В литературе неоднократно обсуждался вопрос об изменении морфологии выделений при отжиге [31, 32]. Для γ/γ' суперсплавов на никелевой основе экспериментально наблюдали спонтанное деление кубоидных частиц γ' фазы в процессе отжига, сопровождающееся образованием тонкой, кристаллографически ориентированной прослойки γ -фазы внутри кубоида. В работах [33, 34] были рассмотрены условия, при которых случайно образующееся узкое углубление на гладкой межфазной поверхности оказывается неустойчивым в поле напряжений, создаваемых межфазными дислокациями, и прорастает внутрь выделения, причем ширина образующейся прослойки матрицы изменяется незначительно.

Объяснение механизма сфероидизации частиц, то есть превращение цементита из пластинчатой формы в глобулярную, также вызывает затруднения, если использовать в описании единую величину удельной поверхностной энергии. Это связано с тем, что габитусная поверхность цементитной пластины является плоской, то есть имеет бесконечный радиус и нулевую кривизну и при таком описании она является абсолютно устойчивой. Поэтому характер протекания сфероидизации су-

шественно зависит от дефектов структуры цемента, обладающих дополнительной энергией. Однако любые выступы или впадины на межфазной границе будут термодинамически неустойчивыми и со временем будут происходить их «залечивание». Сфероидизация и коагуляция будет происходить лишь на торцах цементных пластин. Эти процессы могут быть описаны в рамках уравнения Гиббса-Томсона [31], учитывающего капиллярные эффекты изменения концентрации в основной фазе – феррите, через которую проходит перенос атомов углерода и железа. В этом случае удастся описать последовательные стадии дробления пластин, сопровождающиеся некоторым увеличением суммарной межфазной поверхности. Движущей силой такого процесса в значительной степени будет энергия, связанная с дефектами кристаллической решетки цемента, которую можно рассматривать как объемную, а не поверхностную, энергию дефектного кристалла.

Как показано в предыдущем разделе, планарные дефекты решетки цемента, образовавшиеся в процессе перлитного превращения, имеют определенный кристаллографический тип. При изучении начальных стадий процесса сфероидизации следует учитывать возможное влияние планарных дефектов на процесс дробления цементных пластин. К сожалению, в литературе мало сведений, касающихся изучения тонкой структуры карбидной фазы на самых ранних этапах трансформации пластин цемента. Поэтому в данном разделе попытаемся выяснить влияние дефектов кристаллического строения цемента на процесс растворения и коагуляции карбидной фазы, а также определим кристаллографические характеристики дефектных образований в обеих структурных составляющих пластинчатого перлита при отжиге.

Электронно-микроскопическое наблюдение показало, что дополнительный изотермический отжиг при 700°C в течении 180 мин еще не приводит к полному устранению пластинчатого перлита, полученного при температуре 700°C . Во многих цементных пластинках сохраняются планарные дефекты, возникшие в процессе фазового $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{ц})$ превращения (рис. 4.10). Линия пересечения плоскости фольги с плоскостью планарного дефекта лежит вдоль кристаллографического направления $[\bar{2} \ 1 \ 2]_{\alpha}$. Это направление принадлежит плоскости $(101)_{\alpha} \parallel (103)_{\text{ц}}$. Плоскость $(103)_{\text{ц}}$ была ранее нами определена как плоскость залегания планарных дефектов в цементе для случая реализации в перлитной колонии между ферритом и цементом о.с. Багаряцкого [35].

На рис. 4.10 помимо планарных дефектов, располагающихся регулярно на расстоянии ~ 25 нм, хорошо видны редкие дефектные пло-

кости, по которым происходит разлом и последующий сдвиг одной части цементитной пластины относительно другой. Линия пересечения плоскости разлома с плоскостью фольги лежит вдоль кристаллографического направления $[\bar{6}, 11, 15]_a \sim [\bar{2}45]_a$. Пространственное направление, вдоль которого лежит линия пересечения плоскости разлома с плоскостью габитуса феррит/цементит, соответствует кристаллографическому направлению $\sim [\bar{1}12]_a$. По двум пересекающимся

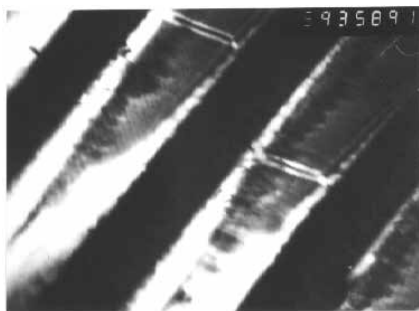


Рис.4.10. Темнопольное изображение в рефлексе $g = \bar{1}12_c$ структуры пластинчатого перлита, полученного при 700°C , после изотермического отжига при 700°C в течении 180 мин, $\times 60000$.

линиям определили плоскость разлома, которая отклоняется в пределах $\sim 5^\circ$ от $(110)_a$, что соответствует при выполнении выбранного варианта о.с. Багаряцкого плоскости $(\bar{1}03)_c$.

Следует отметить, что в пределах одной перлитной колонии всегда наблюдается только один тип плоскости разлома. По-видимому, плоскости разлома в цементитной пластине являются начальным этапом образования так называемых ферритных мостиков.

При увеличении времени дополнительной изотермической выдержки происходит изменение морфологии пластинчатого перлита. На рис. 4.11 представлено темнопольное изображение микрофрагмента структуры перлита после изотермического распада при 600°C и дополнительного отжига при 650°C в течении 30 ч. Стрелкой на рис. 4.11 показана промежуточная стадия образования шейки на цементитной пластине. Видно, что в процессе отжига происходит утолщение одной из пластин цементита, расположенной напротив шейки в соседней цементитной пластине. В наших предыдущих работах [30, 31] были подробно рассмотрены термодинамические особенности процесса изменения формы цементитных пластин при отжиге и механизмы перераспределения атомов углерода, обеспечивающие растворение одних пластин и рост других. Процесс переноса атомов углерода от дефектных мест цементитных пластин может приводить к зарождению мелких глобулярных частиц цементита с более совершенной структурой в ферритной матрице. Так, например,

в ферритной составляющей перлита, полученного при 600°C, после дополнительного отжига при 650°C в течении 30 ч, обнаружены мелкодисперсные выделения глобулярных карбидов. Распределение карбидных частиц по размерам приведено на рис. 4.12. Средний размер этих глобулярных карбидов составляет ~7-8 нм, что значительно меньше, чем ширина пластин цемента. Выделившиеся в ферритной матрице мелкодисперсные карбиды имеют, во-первых, такую же или близкую к пластинчатым участкам карбидов ориентацию, во-вторых, часто располагаются на дислокациях.

На рис. 4.13 показан фрагмент перлитной структуры, полученной при 700°C, после дополнительного отжига при 700°C в течение 30 ч. Электронно-дифракционный анализ показал, что в данной перлитной колонии между ферритом и цементитом реализуются о.с. Багаряцкого согласно соотношению (4.2). В колонии еще сохранились участки пластин цемента, причем торцы всех карбидных участков параллельны друг другу и имеют четкую кристаллографическую огранку, а следы торцевых плоскостей совпадают с направлением линий пересечения системы параллельных дефектных плоскостей в цементите (см. рис. 4.13). Параллельность торцевых плоскостей и плоскостей планарных дефектов в цементите свидетельствует о том, что в этом случае растворение, точнее дробление, карбидной пластины идет ускоренно вдоль



Рис. 4.11. Структура перлита, полученного при 600°C, после дополнительного отжига при 650°C в течении 30 ч, темнопольное изображение в общем рефлексе $g=103_c=1\bar{1}0_a$

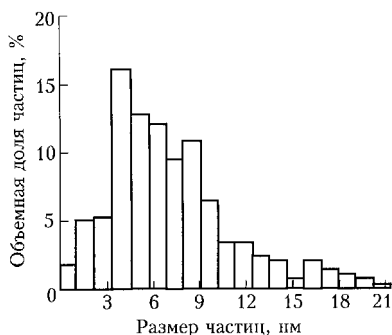


Рис. 4.12. Диаграмма распределения карбидных включений в ферритной матрице по размерам.

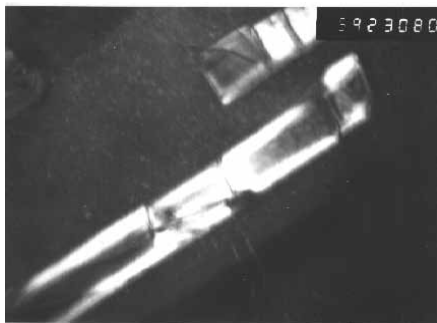


Рис. 4.13 Структура перлита после изотермического распада при 700°C и дополнительного отжига при 700°C в течение 30 ч, темнопольное изображение в рефлексе $g=2\ \bar{1}\ \bar{1}_{\text{ц}}$, $\times 60000$.

определенных кристаллографических плоскостей.

Известно, что в колониях с тонкопластинчатым перлитом процессы сфероидизации и коагуляции идут быстрее, чем в грубопластинчатом перлите. На рис. 4.14 *а* приведено светлопольное изображение структуры тонкопластинчатого перлита, полученного при 600°C , после дополнительного отжига при температуре 700°C в течение 30 ч. Видно, что большая часть пластин цементита в процессе отжига разделилась на

более мелкие фрагменты. Часть из образовавшихся цементитных фрагментов имеет эллипсоидную форму, причем направление длинной оси эллипсоида одинаково для этих фрагментов. В структуре встречаются отдельные карбидные участки, сохранившие пластинчатую форму. На темнопольном изображении, полученном в рефлексе цементита, видно, что ориентировки пластинчатого участка цементита и скоагулированных карбидных фрагментов совпадают. Анализ дифракционных картин, полученных с данного участка перлитной колонии показал, что между ферритом и цементитом выполняются вариант о.с. Багаряцкого с плоскостью габитуса $(101)_{\text{ц}} \sim \parallel (1\bar{1}2)_{\text{а}}$. В карбидах присутствует система параллельных плоскостей, по которым осуществляется разлом цементитной пластины (рис. 4.14 *б*). Направление линии пересечения плоскости разлома с плоскостью фольги лежит вдоль кристаллографического направления $[\bar{1}73]_{\text{а}}$. В некоторых участках пластинчатого карбида образовались ферритные прослойки, вдоль этих ферритных прослоек происходит отток углерода со всей поверхности разлома. Ускоренный отток углерода с плоскости разлома приводит к тому, что остающиеся фрагменты цементита часто имеют четкую кристаллографическую огранку.

Следует отметить еще одну особенность процесса деления цементитных пластин. У мелких карбидных частиц эллипсоидальной формы, имеющих единую ориентацию, общее направление вытянутости расположено перпендикулярно плоскости габитуса исходной пластины

цемента, а поперечный размер практически совпадает с расстоянием между плоскостями разлома. Таким образом, можно предположить, что после разлома цементитной пластины мелкие фрагменты растут путем преимущественного присоединения атомов углерода к бывшей габитусной плоскости.

Как было ранее показано, края цементитных пластин являются предпочтительными центрами начала сфероидизации и коагуляции. Кроме того такими центрами могут служить границы раздела перлитных колоний и межзеренные границы. Известно, что зарождение карбида на границе двух зерен может уменьшить энергию Гиббса системы, так как высвобождающаяся часть энергии межзеренной границы может оказаться больше, чем суммарная энергия образования зародыша, построения межфазной границы феррит/цементит, а также компенсация упругой энергии.

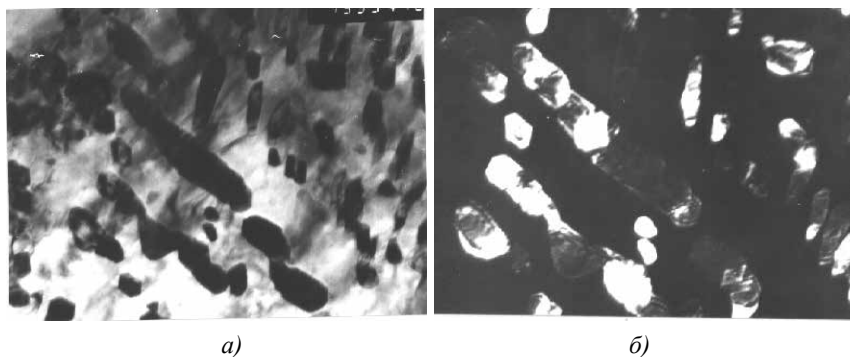


Рис. 4.14. Структура перлита после изотермического распада при 600°C и дополнительного отжига при 700°C, 30 ч, $\times 60000$: *а* – светловольное изображение; *б* – темнопольное изображение в рефлексе $g=1\bar{1}1_c$.

Пример образования глобулярного карбида на границе раздела двух зерен (**I** и **II**) показан на рис. 4.15. Анализ электроннодифракционных картин, полученных от зерен **I** и **II** показал, что глобулярный карбид ориентационно связан с зерном **I** о.с. П-П с плоскостью габитуса $(\bar{2}15)_a \parallel (001)_c$, хотя его рост в большей степени происходит в зерно **II** (рис. 4.15 *а*). На темнопольном изображении, полученном в рефлексе $g=2\bar{1}1_c$ (рис. 4.15 *б*), видно, что в ферритной матрице обоих зерен присутствуют мелкодисперсные карбиды. На темнопольном изображении в рефлексе $g=2\bar{1}0_c$ (рис. 4.15 *в*) в карбиде отчетливо видна

система параллельных планарных дефектов. Погасание контраста от дефектов происходило в рефлексе $g=\bar{2}11_{\text{ц}}$ (см. рис. 4.15 б). Направление линии пересечения дефекта с плоскостью фольги было определено как $[77\bar{4}]_{\text{а}}$. В нашей работе [35] было показано, что планарные дефекты, образующиеся в цементите пластинчатого перлита в процессе роста колонии, могут располагаться в плоскостях двух кристаллографических типов: $(101)_{\text{ц}}$ и $\{103\}_{\text{ц}}$, что в ферритных координатах при реализации в перлитной колонии о.с. П-П соответствует плоскостям $(3\bar{2}4)_{\text{а}}$ и $(\bar{1}01)_{\text{а}}$. Экспериментально определенное нами направление линии пересечения дефекта с плоскостью фольги в глобулярном карбиде лежит в $\sim 8^\circ$ от плоскости $(3\bar{2}4)_{\text{а}} \parallel (101)_{\text{ц}}$. Можно предположить, что планарные дефекты в растущем глобулярном карбиде располагаются в таких же кристаллографических плоскостях, что и при ориентированном росте пластины цементита в процессе распада γ -фазы.

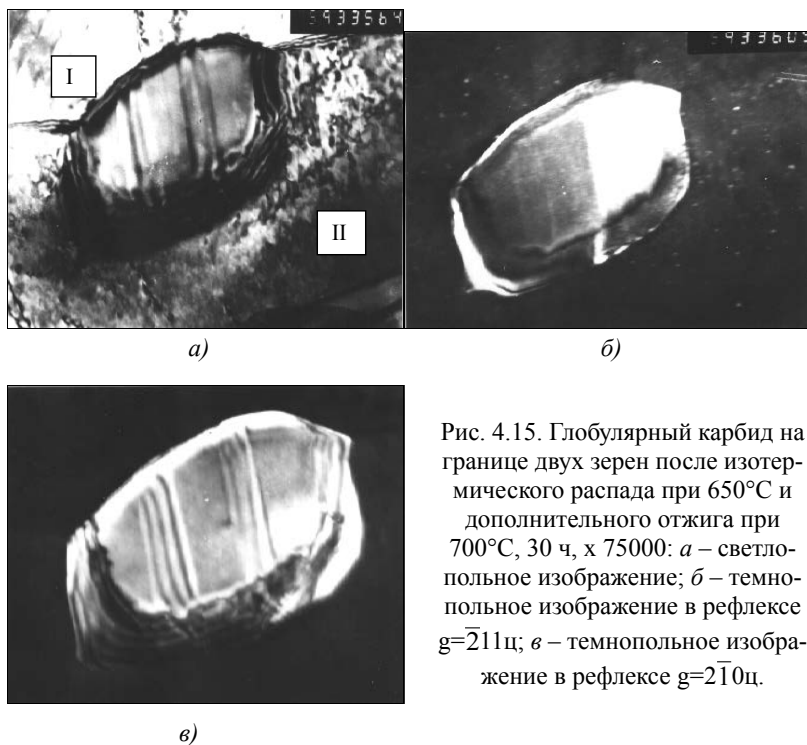


Рис. 4.15. Глобулярный карбид на границе двух зерен после изотермического распада при 650°C и дополнительного отжига при 700°C , 30 ч, $\times 75000$: а – светловольное изображение; б – темновольное изображение в рефлексе $g=\bar{2}11_{\text{ц}}$; в – темновольное изображение в рефлексе $g=2\bar{1}0_{\text{ц}}$.

Пример образования глобулярного карбида в центре зерна показан на рис. 4.16. Этот карбид связан с ферритом о.с. Багаряцкого. На рис. 4.16 б хорошо видно, что и в данном случае в карбиде образовались планарные дефекты.

В наших предыдущих работах [30, 31] изменение формы цементитных пластин при отжиге перлитной стали У8 было исследовано достаточно подробно. Детально рассмотрена термодинамика процесса растворения цементитной пластины; предложены механизмы перераспределения атомов углерода, обеспечивающие растворение одних пластин и рост других; изучен процесс образования шейки на цементитной пластине с последующим дроблением пластины на отдельные блоки.

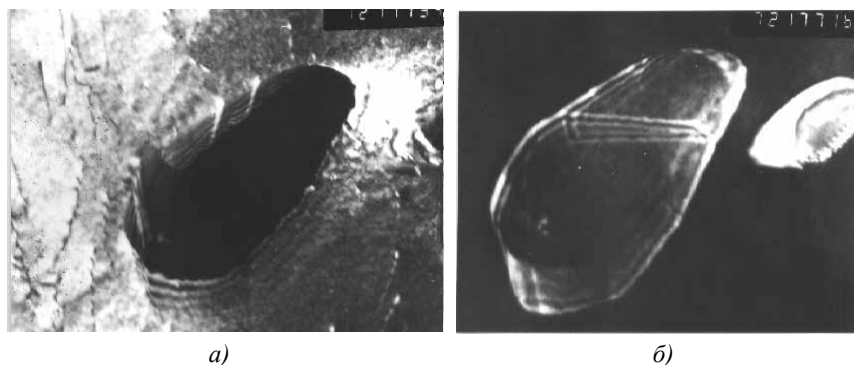


Рис. 4.16. Глобулярный карбид в центре зерна после изотермического распада при 500°C и дополнительного отжига при 700°C, 30 ч, $\times 75000$:
а – светпольное изображение; *б* – темнопольное изображение
в рефлекс $g=0\bar{2}3$ ц.

Важнейшим механизмом изменения формы цементитных пластин при отжиге является их фрагментация. Наряду с рассмотренным ранее механизмом образования шейки, утонением и разделением пластины, в настоящей работе экспериментально обнаружен другой механизм фрагментации цементитных пластин, связанный с образованием в процессе отжига планарных дефектов в цементите, которые названы в работе плоскостями разлома. Мы наблюдали последовательные стадии деления цементитной пластины от образования планарного дефекта (см. рис. 4.10), далее формирования тонкой ферритной прослойки и, наконец, разделения пластины на блоки (см. рис. 4.14). При этом тол-

щина отделившегося фрагмента пластины существенно не изменяется по сравнению с остальной ее частью, то есть активное растворение пластины происходит вблизи плоскости разлома. Отметим, что в каждой отдельно взятой перлитной колонии мы наблюдали во всех пластинах цементита только один тип плоскости разлома, совпадающий также с плоскостью, ограничивающей торцы фрагментов цементита (см. рис. 4.13). Экспериментально показано, что далее в процессе коагуляции и сфероидизации карбидов образовавшиеся фрагменты пластины, ограниченные плоскостями разлома, служат зародышами образования глобулярных частиц (см. рис. 4.14). Часто в перлитных колониях, содержащих уже скоагулированные карбиды, мы наблюдали единую пространственную ориентацию карбидных частиц. Эти особенности могут быть связаны с тем, что зародышами для этих глобулярных карбидов служили фрагменты бывших цементитных пластин.

На основе кристаллографического анализа дифракционных картин, полученных с пластин цементита, содержащих плоскости разлома, были определены индексы плоскости разлома для случая реализации между ферритом и цементитом обоих вариантов о.с. Разлом пластин цементита происходит по плоскостям трех кристаллографических типов: $\{110\}_{\text{ц}}$, $(101)_{\text{ц}}$ и $(\bar{1}03)_{\text{ц}}$.

Можно предположить, что образование тонких ферритных прослоек внутри цементитной пластины с последующей ее фрагментацией (см. рис. 4.13 и 4.14) имеет ту же физическую природу, что и расщепление кубоидных частиц в γ/γ' суперсплавах. Отметим, что образование зародышевых канавок на межфазной поверхности феррит/цементит может быть облегчено вблизи линий пересечения дефектных плоскостей цементита с габитусной плоскостью [35, 36]. В настоящей работе наблюдалось более интенсивное растворение цементита вдоль таких линий. Вопрос о том, почему разлом пластин в цементите происходит по определенным кристаллографическим плоскостям остается в настоящее время открытым и требует дальнейшего анализа зависимости энергии (или напряжения) отрыва от типа кристаллографической плоскости, по которой происходит разлом цементитной пластины.

4.4. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПЕРЛИТА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

В разделе 4.3 были рассмотрены процессы, происходящие в цементите пластинчатого перлита при отжиге углеродистой стали. Одна-

ко, как уже отмечалось ранее, структурные составляющие перлита - цементит и феррит - имеют ориентационную связь, поэтому при отжиге структурные превращения происходят не только в карбидной фазе, но и в ферритной составляющей перлита.

Релаксация упругих напряжений, происходящая при отжиге, приводит к появлению дислокаций и дислокационных сеток в ферритной составляющей перлита. Кроме того, возможно образование петель призматических дислокаций на месте растворенного фрагмента цементитной пластины. Они должны обеспечивать сплошность материала при сопряжении «нового» (образовавшегося на месте растворившейся пластины цементита) и «старого» феррита. Источниками дислокаций в феррите также могут служить ступеньки на поверхности раздела фаз [24, 25]. Однако процессы изменения формы эвтектоидных пластинчатых структур недостаточно изучены с точки зрения генерирования дислокаций и дислокационных групп, их перераспределения при изотермическом отжиге и т.д. Поэтому целесообразно проведение тщательного электронно-микроскопического исследования изменений структуры пластинчатого перлита стали У8 в процессе изотермического отжига, которое позволило бы подтвердить высказанные ранее в работах [30, 31, 24, 25] предположения.

Электронно-микроскопическое наблюдение показало, что в ферритной матрице пластинчатого перлита, полученного при изотермическом распаде аустенита, сразу после завершения превращения отсутствуют субзеренные границы и практически нет одиночных дислокаций, но присутствуют дислокационные сетки на межфазной поверхности феррит/цементит. В процессе дополнительной изотермической выдержки в ферритной составляющей перлита наблюдается появление одиночных дислокаций и формирование дислокационных субграниц. В частности, в ферритной составляющей перлита, полученного при 650°C после дополнительной изотермической выдержки при 700°C в течение 180 мин, на темнопольном изображении в рефлексе $g=1\bar{2}\bar{1}\alpha$ хорошо видна дислокационная сетка, образованная дислокациями двух типов. Погасание этих дислокаций отмечено в рефлексах $g=\bar{1}10\alpha$ и $g=200\alpha$. Векторы Бюргерса дислокаций в сетке были определены как $b=1/2[11\bar{1}]$ и $b=[011]$. Появление дислокационной сетки приводит к образованию в ферритной матрице разориентированных на $\sim 3..5^\circ$ областей.

Образование и наблюдение дислокаций с вектором Бюргерса $b=\langle 011 \rangle$ является не типичным для ОЦК-кристаллов, так как они в обычных условиях неустойчивы и распадаются с образованием двух дислокаций с векторами Бюргерса $b=\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ [26, 41, 42]. Мы считаем, что образование дислокаций с вектором Бюргерса $b=\langle 110 \rangle$ связано со структурой ступенек на межфазных границах феррит/цементит, которые являются источником этих дислокаций. В настоящее время тонкая структура межфазных границ не изучена (такое изучение выходит за пределы наших экспериментальных возможностей), однако можно предположить, что плоскости, образующие ступени на границах, допускают более легкое зарождение именно дислокаций с вектором Бюргерса $b=\langle 110 \rangle$.

При дополнительной изотермической выдержке происходит изменение морфологии пластинчатого перлита. На рис.4.17 представлена серия темнопольных изображений, снятых с одного микрофрагмента структуры перлита после изотермического распада при 600°C и дополнительного отжига при 650°C, 30 ч. На рис. 4.17 *a* представлено темнопольное изображение в карбидном рефлексе $g=\bar{1}21_{\text{ц}}$. Видно, что плоская граница цементитных пластин становится неровной, зубчатой (см. пластины **I** и **IV** на рис. 4.17 *a*). В работе [39] было показано, что в цементите пластинчатого перлита присутствуют планарные дефекты, образовавшиеся в процессе распада γ -фазы. Расстояние между планарными дефектами составляло ~20-25 нм. Прослеживается связь между линией выхода планарного дефекта на межфазную поверхность и зубчиками на границе (среднее расстояние между зубчиками составляет около 25 нм). Согласно данным работы [30] перерезание цементитной пластины и выход углерода из цементита в ферритную матрицу происходит в местах расположения дефектов на межфазной границе. В нашем случае ускоренный отток углерода происходит в местах пересечения планарных дефектов с плоскостью габитуса феррит/цементит.

Известно [30], что удельный объем феррита ($\omega_{\text{ф}}=0,12708 \text{ см}^3/\text{г}$) меньше, чем у цементита ($\omega_{\text{ц}}=0,13023 \text{ см}^3/\text{г}$), поэтому если на месте какого-либо участка цементитной пластины образуется ферритный участок, то его объем должен быть на 9 % меньше, чем у цементита. Чтобы обеспечить сплошность при сопряжении «нового» и старого «феррита» на поверхности их контакта, должна появиться сетка дислокаций,

обеспечивающая сопряжение решеток. Такие сетки отчетливо видны на рис. 4.17 б на месте растворенной части цементитной пластины **IV**, и в торце цементитной пластины **III**. Конфигурация сформировавшейся дислокационной сетки повторяет форму цементитной пластины и образована тремя системами дислокаций. По-видимому, в рассматриваемом случае пластины **III** не произошло полной компенсации напряжений, и поэтому сформировалась дополнительная дислокационная сетка в ферритной матрице перпендикулярная межфазной границе. В ферритной матрице появляется система параллельных дислокаций (**A** и **B** на рис. 4.17 б). Дислокации **A** имеют вектор Бюргерса $b_A = \frac{1}{2}[11\bar{1}]$. Дислокации **B** явно связаны с искривленным участком межфазной поверхности карбида **II** (рис. 4.17 б). На темнопольном изображении в рефлексе $g=0\bar{1}1_\alpha$ (рис. 4.17 в) наблюдали погасание контраста от дислокаций **B**, их вектор Бюргерса был определен как $b_B = \frac{1}{2}[\bar{1}11]$.

В ферритной матрице присутствуют мелкодисперсные (средний размер составляет около 8 нм) частицы цементита. На темнопольном изображении в общем для феррита и цементита рефлексе $g=10\bar{1}_\alpha=10\bar{3}_\alpha$ видно, что дислокации **A** декорированы цепочкой мелкодисперсных карбидных частиц, а контраст от межфазных дислокаций погасает. Наблюдаемое выделение мелких глобулярных карбидов на дислокациях можно рассматривать как первую стадию сфероидизации пластинчатых карбидов, осуществляемую переносом атомов углерода. При этом образование мелких частиц цементита с совершенной структурой, возникающих на дефектах кристаллической решетки феррита – дислокациях, может оказаться энергетически более выгодным, чем существование дефектных пластинчатых карбидов. Последующая стадия сфероидизации – коалесценция – является тривиальным ростом крупных частиц за счет поглощения более мелких.

На рис. 4.18 показан фрагмент перлитной структуры, полученной при 700°C, после дополнительного отжига при 700°C в течение 30 ч. В нем еще сохранились участки пластин цементита, обозначенные **I–VII**. Например, карбиды **II** и **III** принадлежали в исходном состоянии одной цементитной пластине, карбиды **I** и **IV** – другой. Следует отметить, что торцы всех карбидных участков параллельны друг другу. С торцов карбидного фрагмента **V** в ферритных участках на месте бывшей цементитной пластины сформировались дислокационные сетки

А и **В**, повторяющие форму растворившейся цементитной пластины. Сетки образованы дислокациями трех типов: **1**, **2** и **3** (см. схему на рис. 4.18 б). Установлено, что дислокации **1**, входящие в сетки погасают в рефлексе $g=\bar{1}\bar{1}0_a$, но в рефлексе $g=002_a$ эти дислокации были видны. Это означает, что вектор Бюргерса дислокаций **1** равен $b_1=\frac{1}{2}[111]$.

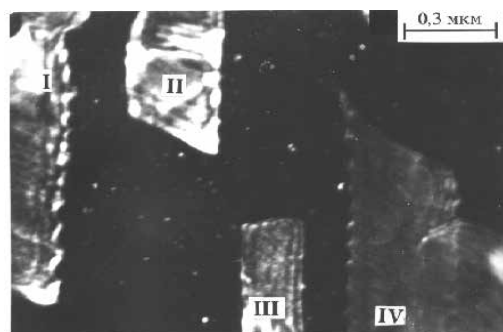
Дислокации типа **2** погасали в рефлексе $g=\bar{1}\bar{1}2_a$, но были видны во всех остальных исследованных рефлексах, в частности, в рефлексе $g=\bar{1}10_a$. Это означает, что вектор Бюргерса для этого типа дислокаций $b_2=\frac{1}{2}[\bar{1}11]$ определен однозначно.

Дислокации типа **3** погасали в рефлексе $g=\bar{1}12_a$, но также как и дислокации типа **2** были видны в рефлексе $g=\bar{1}10_a$. Вектор Бюргерса для дислокаций типа **3** равен $b_3=\frac{1}{2}[1\bar{1}1]$.

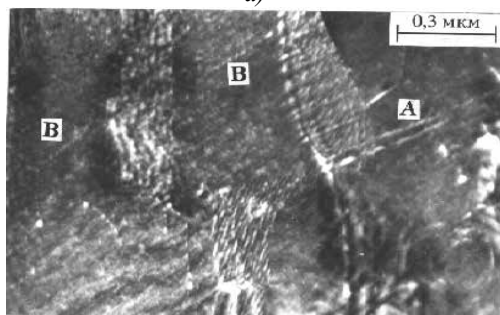
В ферритной составляющей перлита помимо дислокационных сеток присутствуют одиночные дислокации, которые отчетливо погасают в рефлексах $g=002_a$, $g=\bar{1}\bar{1}2_a$ и в $g=\bar{1}10_a$. Отсюда однозначно следует, что $b_4=[110]$. Однако, эти дислокации видны на темнопольном изображении в рефлексе $g=\bar{1}\bar{1}2_a$. По-видимому, на этом темнопольном изображении подсвечивает расположенный рядом с рефлексом $g=\bar{1}\bar{1}2_a$ карбидный рефлекс, поэтому мы видим декорирование дислокации карбидными выделениями.

Отдельные цементитные пластины сохраняются в структуре перлита и после дополнительной выдержки при 700°C в течение 30 ч. На рис. 4.19 представлен фрагмент микроструктуры, содержащий две цементитные пластины и участок границы перлитной колонии (в верхней части рис. 4.19 а). На рис. 4.19 б показана схема распределения дислокаций в ферритной матрице. Анализ дифракционной картины показал, что в данной перлитной колонии между ферритом и цементитом реализуются о.с. П-П.

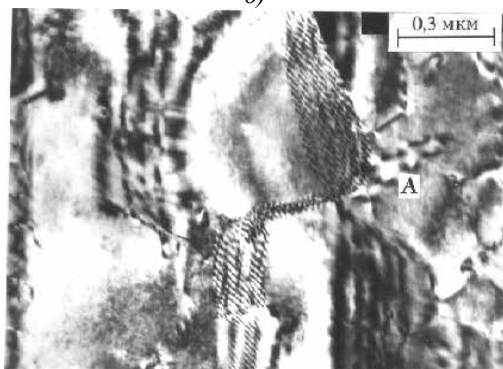
Экспериментально определенное направление линии пересечения плоскости габитуса с плоскостью фольги $(014)_a$ совпадает с кристаллографическим направлением $[5\bar{4}1]_a$. Это направление близко к направлению $[9\bar{8}2]_a$, которое было вычислено теоретически, исходя из выбранного варианта о.с. П-П с плоскостью габитуса $(\bar{2}\bar{1}5)_a \parallel (001)_a$.



а)



б)



в)

Рис. 4.17. Структура перлита, полученного при 600°C , после дополнительного отжига при 650°C , 30 ч: а – темнопольное изображение в рефлексе $g=\bar{1}\bar{2}1_{\alpha}$; б – темнопольное изображение в общем рефлексе $g=103_{\alpha}=\bar{1}\bar{1}0_{\alpha}$; в – темнопольное изображение в рефлексе $g=0\bar{1}1_{\alpha}$.

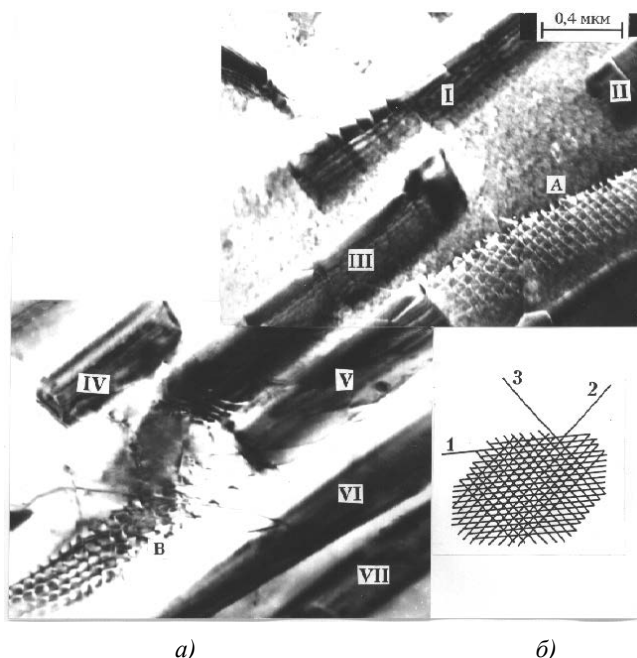


Рис. 4.18. Структура перлита после изотермического распада при 700°C и дополнительного отжига при 700°C, 30 ч: *а* – темнопольное изображение в рефлексе $g=101_\alpha$; *б* – схема дислокационной сетки.

Анализ серии темнопольных изображений, полученных в различных рефлексах, позволил определить вектора Бюргерса дислокаций, обозначенных на схеме рис. 4.19 *б* цифрами от 1 до 7. Вектор Бюргерса одиночных дислокаций 1 в ферритной матрице определен как $b_1 = \frac{1}{2}[\bar{1}11]$, они погасают в рефлексах $g=110_\alpha$, $g=11\bar{2}_\alpha$ и в $g=0\bar{1}1_\alpha$. На темнопольных изображениях в рефлексах $g=200_\alpha$ и $g=1\bar{2}1_\alpha$ дислокации 1 видны. Вектор Бюргерса системы параллельных дислокаций 2, расположенных между цементитными пластинами, оказался равен $b_2 = [\bar{1}10]$, что подтверждается погасанием в рефлексах $g=11\bar{2}_\alpha$ и в $g=110_\alpha$. Ось этих дислокаций лежит параллельно плоскости границы перлитной колонии. Это позволяет предположить, что именно граница является источником дислокаций. Скольжение дислокаций остановлено около сохранившегося участка цементитной пластины на межфазной границе феррит/цементит. Для дислокаций типа 3 вектор Бюргерса был определен как $b_3 = [100]$. Мы

наблюдали погасание контраста от дислокаций **3** в рефлексе $g=0\bar{1}1_a$, в то время как на темнопольных изображениях в рефлексах $g=200_a$, $g=1\bar{2}1_a$ и $g=110_a$ они были видны. Взаимодействие дислокаций типа **2** с дислокациями типа **3** (см. рис. 4.19 б) возможно энергетически выгодно и приводит к ее стабилизации. Одна из возможных энергетически выгодных реакций с образованием устойчивых дислокаций следующая: $b_2+b_3=[110]+[100]=[010]$. На месте взаимодействия дислокаций **2** и **3** отчетливо видны ступеньки, что является свидетельством протекания дислокационной реакции.

В цементитной пластине **I** произошел разлом и сдвиг одной части пластины относительно другой на расстояние $\sim 0,12$ мкм. Направление линии разлома на плоскости фольги совпадает с кристаллографическим направлением $[\bar{7}41]_a$. В ферритной матрице проходит субграница, пересекающая одну из цементитных пластин. На схеме рис. 4.19 б видно, что скопление параллельных дислокаций **4**, перерезающих цементитную пластину, взаимодействует с субзеренной границей и останавливается на этой границе. Погасание дислокаций **4** наблюдали в рефлексе $g=110_a$, что позволило определить вектор Бюргерса $b_4=\frac{1}{2}[1\bar{1}1]$.

Сдвиг цементитного участка **II** относительно пластины **I** связан, по-видимому, с движением дислокаций **5** в плоскости разлома. Погасание контраста от дислокаций **5** наблюдали в рефлексах $g=110_a$ и $g=0\bar{1}1_a$, и, следовательно, вектор Бюргерса этих дислокаций равен $b_5=\frac{1}{2}[\bar{1}11]$. Источником этих дислокаций также является граница перлитной колонии. Нижняя граница полосы скольжения, образованная дислокациями **5** совпадает с линией пересечения плоскости разлома с плоскостью фольги. Можно предположить, что движение полосы скольжения дислокаций происходит в полях напряжений, образующихся вблизи торцов частично растворившихся пластин цементита.

Также на рис. 4.19 а присутствуют дислокации **6**, исходящие из границы перлитной колонии и расположенные почти параллельно границе, и две одиночные дислокации **7** в ферритной матрице. Дислокации **6** имеют вектор Бюргерса $b_6=[\bar{1}01]$, что подтверждается их погасанием в рефлексе $g=1\bar{2}1_a$. Погасание контраста от дислокаций **7** наблюдали в рефлексах $g=110_a$, $g=1\bar{1}0_a$ и $g=200_a$, их вектор Бюргерса был определен как $b_7=[001]$.

В перлитных колониях, содержащих уже глобулярные карбиды, часто наблюдали дислокационные сетки в ферритной матрице, расположенные между карбидами. Так на рис. 4.20 а приведено светопольное

изображение участка перлитной структуры, полученной при 650°C, после дополнительного отжига при 700°C в течение 30 ч. Основная часть карбидов скоагулирована, но, несмотря на прошедшие процессы коагуляции, между цементитом и ферритом сохранилась ориентационная связь – о.с. Багаряцкого. В ферритной матрице вблизи границы двух перлитных колоний отчетливо наблюдается дислокационная сетка, состоящая из дислокаций трех типов, обозначенных как **A**, **B** и **C** (рис. 4.20 б).

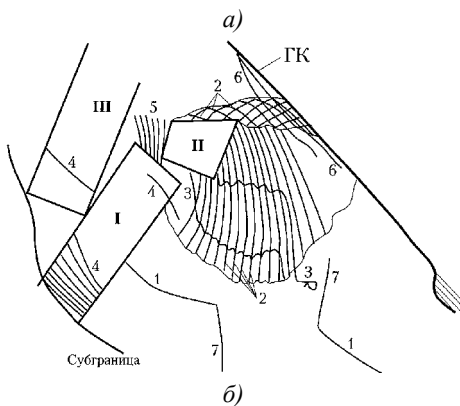
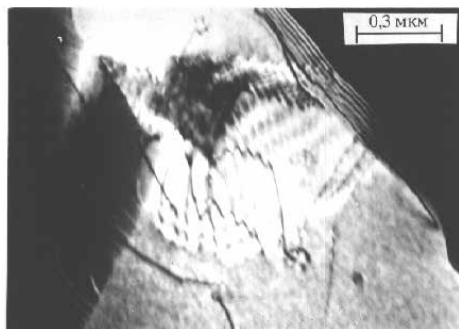


Рис. 4.19. Структура перлита после изотермического распада при 600°C и дополнительного отжига при 700°C, 30 ч: *a* – светлоскопическое изображение; *б* – схема распределения дислокаций.

Для дислокаций **A** условие $g \cdot b = 0$ выполняется, когда $g = \bar{1}12_\alpha$ и $g = 002_\alpha$. Следовательно, вектор Бюргерса дислокаций **A** равен $b_A = [110]$. Для дислокаций **B** условие погасания контраста выполняется для $g = \bar{1}01_\alpha$ и $g = 0\bar{1}1_\alpha$. Вектор Бюргерса дислокаций **B** равен $b_B = \frac{1}{2}[111]$. Для

дислокаций C условие погасания контраста выполняется только при $g=\bar{2}22_a$. На темнопольных изображениях в рефлексах $g=\bar{1}01_a$ и $g=\bar{1}12_a$ дислокации C видны. Отсюда следует, что вектор Бюргерса дислокаций C равен $b_C=[0\bar{1}1]$. Таким образом, вектора Бюргерса дислокаций, образующих сетку: $b_A=[110]$, $b_B=\frac{1}{2}[111]$ и $b_C=[0\bar{1}1]$.

Появление вблизи границы перлитных колоний в ферритной матрице повышенной плотности дислокаций, объединенных в дислокационные сетки можно объяснить высоким уровнем внутренних напряжений. Для одной из перлитных колоний граница служит источником дислокаций, компенсирующих неоднородность внутренних напряжений.

Представленный на рис.4.21 *а* фрагмент микроструктуры стали после длительного отжига при 650°C , 30 ч, содержит уже скоагулированные карбиды, помеченные на схеме (рис. 4.21 *б*) цифрами от **I** до **VIII**. Карбиды имеют эллипсоидную форму с размерами $\sim 0,5 \times 0,1$ мкм и приблизительно параллельную длинную ось эллипсоида для большинства карбидов. Возможно, что эти карбиды – оставшиеся нерастворенными фрагменты бывших цементитных пластин. Слева (см. рис. 4.21) видна граница перлитной колонии (ГК). Между ферритом и скоагулированными карбидами сохранилась ориентационная связь – о.с. П-П с плоскостью габитуса $(\bar{2}\bar{1}5)_a \parallel (001)_c$.

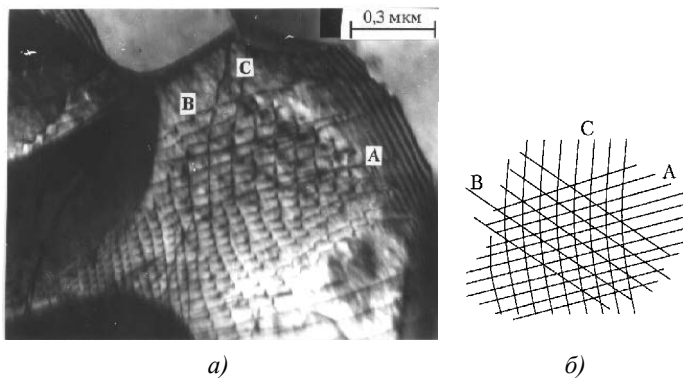


Рис. 4.20. Светлопольное изображение структуры перлита после изотермического распада при 700°C и дополнительного отжига при 700°C , 30 ч (*а*) и схема распределения дислокаций в сетке (*б*).

Между карбидами **I** и **II**, **II** и **III** расположены дислокационные субграницы, формирующие вместе с ГК фрагмент, который в дальнейшем может служить зародышем рекристаллизации. Размер фрагмента состав-

ляет около 0,25 мкм. Анализ серии темнопольных изображений, полученных в различных рефлексах феррита дал возможность определить вектора Бюргерса дислокаций $b_1...b_7$. Для дислокаций **1**, образующих малоугловую дислокационную границу, условие $g \cdot b = 0$ выполняется для $g = 211_a$, при этом дислокации **1** видны в рефлексе $g = 200_a$, следовательно, вектор Бюргерса этих дислокаций равен $b_1 = \frac{1}{2}[\bar{1}11]$. Для дислокаций **2**, расположенных вблизи границы перлитной колонии, условие погасания контраста выполняется в рефлексах $g = 110_a$ и $g = 011_a$, это дает возможность определить вектор Бюргерса дислокаций **2** как $b_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$. Ступенчатый характер одной из дислокаций типа **2** позволяет сделать предположение о прохождении реакции между дислокациями **1** и **2** с образованием устойчивой дислокации с $b = [001]$: $b_1 + b_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}11] + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1] = [001]$. Эта реакция является энергетически выгодной, образование фрагментов дислокаций с вектором Бюргерса $b = [001]$ стабилизирует дислокационную границу. Также был определен вектор Бюргерса дислокаций типа **3**, равный $b_3 = \frac{1}{2}[11\bar{1}]$. Дислокации типа **3** принадлежат ГК, погасание контраста от этих дислокаций наблюдали в рефлексах $g = 112_a$ и $g = 011_a$.

Дислокации **4** приблизительно одинаково ориентированы и соединяют карбиды **II**, **III**, **IV** и **V**. Вектор Бюргерса дислокаций **4** $b_4 = [01\bar{1}]$ был определен из условия их погасания в рефлексах $g = 200_a$ и $g = 011_a$. Короткие отрезки дислокаций **6** между карбидами **I** и **VI** имеют вектор Бюргерса $b_6 = [0\bar{1}1]$, что подтверждается их погасанием в рефлексах $g = 011_a$, $g = 211_a$ и $g = 200_a$. Протяженные дислокации **7** погасают в рефлексах $g = 121_a$ и $g = 101_a$, из этого следует, что их вектор Бюргерса $b_7 = [\bar{1}01]$. Между карбидами **V** и **VI**, **VI** и **VII**, **VII** и **VIII** присутствуют также дислокации **5** с вектором Бюргерса $b_5 = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$, погасание в рефлексах $g = 110_a$, $g = 211_a$ и $g = 101_a$.

На рис.4.22 показана структура перлита, полученная при 600°C, после дополнительного отжига при 650°C, 30 ч. В ферритной матрице присутствуют одиночные дислокации, скоагулированные карбиды и две дислокационные субграницы, обеспечивающие некоторую разориентировку ферритной матрицы. Такие же дислокационные субграницы присутствуют на рис. 4.18 между карбидами **I** и **II**, **II** и **III**. Область, ограниченная такими ориентированными субграницами, по-видимому, может служить зародышем последующей рекристаллизации ферритной матрицы.

После завершения перлитного превращения бывшее зерно аустенита состоит из нескольких перлитных колоний, каждая из которых характеризуется своим направлением цементитных пластин. Это обе-

спечивает компенсацию упругих напряжений в объеме зерна, которые возникают на концах цементитных пластин из-за различия удельных объемов феррита и цементита [31]. В процессе дополнительного отжига происходит неравномерное растворение цементита в объеме зерна: в некоторых колониях остаются карбиды пластинчатой формы, в других происходит частичная фрагментация и разделение на блоки; и, наконец, наблюдаются скоагулированные карбиды. Неравномерность растворения цементитных пластин в различных колониях приводит к тому, что внутренние напряжения оказываются не скомпенсированы в объеме зерна, а их источники локализованы вблизи границ перлитных колоний. В поле упругих напряжений на границах перлитных колоний структурные дефекты границы (ступени, стыки и т.д.) становятся источниками дислокаций.

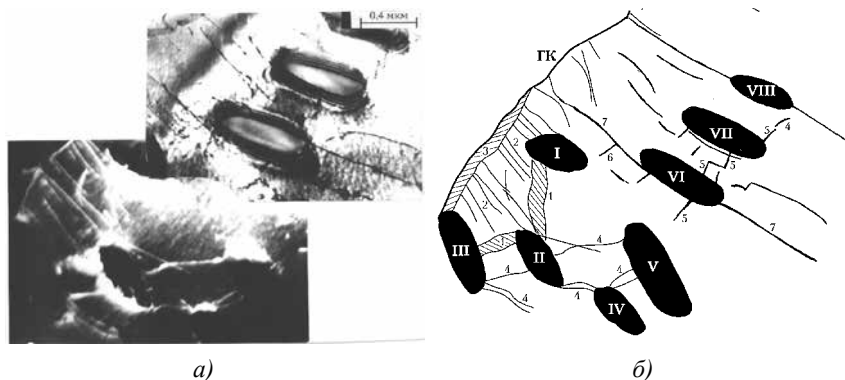


Рис.4.21. Коагуляция карбидов после дополнительного отжига при 650°C, 30 ч: *а* – темнопольное изображение в рефлексе $g=101\alpha$; *б* – схема распределения дислокаций.

Другой источник внутренних напряжений также связан с несоответствием удельных объемов феррита и цементита. В процессе фрагментации и последующего растворения отдельных частей цементитных пластин изменяется распределение внутренних напряжений в объеме отдельной перлитной колонии. При частичном растворении цементита торцы пластин становятся источником дополнительных внутренних напряжений, создаваемых скоплением межфазных дислокаций вблизи краев пластин на габитусной плоскости и на торцах этих пластин. При электронно-микроскопическом исследовании вблизи торцов блоков

бывшей пластины цементита часто наблюдается дифракционный контраст, обусловленный этими напряжениями.



Рис.4.22. Светлопольное изображение структуры перлита после распада при 600 °С и дополнительного отжига при 650°С, 30 ч, х 60000.

Показано, что с некоторых участков, периодически расположенных вдоль плоскости межфазной границы, идет ускоренный отток углерода и формируется серия периодических «канавок». Период расположения таких канавок коррелирует с периодом расположения дефектных плоскостей в пластинах цементита, которые образуются в процессе перлитного превращения [39]. Таким образом, выход углерода из цементитной пластины начинается в местах пересечения плоскостей дефекта с плоскостью габитуса.

Экспериментально подтверждена модель образования дислокационных петель на месте части растворившейся цементитной пластины. Наблюдалось образование дислокационных сеток, конфигурация которых повторяет форму цементитной пластины. Оказалось, что на торцах пластины внутренние напряжения дополнительно компенсируются при образовании дислокационных сеток между торцами двух соседних цементитных фрагментов. Таким образом, модель «быстрого» растворения цементитных пластин, сопровождающаяся образованием дислокационных сеток, предложенная в работах [30, 31], получила свое экспериментальное подтверждение. Метастабильное состояние цементитной пластины после быстрого выноса из нее части атомов углерода, экспериментально подтверждается часто наблюдающимся изменением дифракционного контраста у краев цементитной пластины.

В процессе растворения цементитных пластин изменяется также структура межфазной границы феррит/цементит. Ступеньки на межфазной поверхности с одной стороны создают локальные упругие напряжения [37, 38], с другой - являются источником, генерирующим дислокации в ферритную матрицу. Таким образом, в процессе отжига перлита возникают условия для образования и движения дислокаций в феррите. Отметим, что дислокации в цементите при этих условиях не образуются.

Изучение дислокационной структуры более 20 перлитных колоний показало, что большая часть дислокаций имеет вектора Бюргерса $b=1/2\langle 111 \rangle$, наблюдаются также дислокации с векторами Бюргерса $b=\langle 100 \rangle$ и $b=\langle 110 \rangle$. Дислокации с вектором Бюргерса $b=1/2\langle 111 \rangle$ являются типичными для ОЦК-кристаллов. Дислокации с вектором Бюргерса $b=\langle 100 \rangle$ также часто наблюдаются в ОЦК-кристаллах в процессе их деформации при повышенных температурах. Наблюдение дислокаций с вектором Бюргерса $b=\langle 110 \rangle$ не типично для ОЦК-кристаллов и их появление связано, по-видимому, со структурой ступенек на межфазных границах феррит/цементит. В обычных условиях при деформации ОЦК-кристаллов дислокация с вектором Бюргерса $b=\langle 110 \rangle$ является неустойчивой и распадается с образованием двух дислокаций с векторами Бюргерса $b=1/2\langle 111 \rangle$. В данной работе наблюдение $\langle 110 \rangle$ дислокаций обусловлено их закреплением из-за выделения мелкодисперсных карбидных частиц.

Экспериментальное исследование пространственного распределения дислокаций показало, что только небольшая их доля хаотически распределена в объеме ферритной матрицы. Большая часть дислокаций пространственно перераспределяется в полях напряжений, создаваемых фрагментами цементитных пластин, образуя группы дислокаций. Мы наблюдали все стадии формирования таких пространственно неоднородных дислокационных структур: от начальной стадии образования небольших дислокационных сплетений с взаимно коррелированным расположением дислокаций, до формирования субграниц с упорядоченным расположением дислокаций в стенках или сетках, устойчивость которых обеспечивается, в том числе, образованием сидячих дислокаций в результате энергетически выгодных дислокационных реакций. Среднее расстояние между субграницами коррелирует с расстоянием между отдельными скоагулированными карбидами.

В работе экспериментально наблюдались также протяженные объемные сетки дислокаций, образующиеся при взаимодействии двух или нескольких систем дислокаций, испущенных границей перлитной колонии. Поскольку межфазная граница является препятствием для распространения дислокаций, эти сетки занимают область между границей перлитной колонии и сохранившимся фрагментом пластины цемента.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" 01201463331).

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА

*Т.И. Табатчикова, Н.М. Клейнерман, В.М. Счастливцев,
А.Н. Маратканова, В.В. Сериков
ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
tabat@imp.uran.ru*

В основу классического металловедения заложены представления о том, что цементит является наиболее стабильным карбидом железа, его химический состав соответствует формуле Fe_3C . В сплавах железо – углерод он может играть роль самостоятельного компонента, образуя метастабильную диаграмму равновесия $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$, которая при высоких давлениях становится стабильной [1]. В качестве второй фазы он содержится во всех углеродистых, многих легированных сталях и в белых чугунах. В высокоуглеродистых сталях доля цементита может составлять 10–20%, а в белых чугунах – более 50%. Максимальная растворимость цементита в феррите составляет всего 0,3%, в то время как растворимость цементита в аустените достигает 31%, поэтому в сталях при нагреве можно получить однофазное γ -состояние.

Возможны два варианта образования цементита в стали. Первому из них, выделению карбидов из пересыщенного углеродом α -твердого раствора при отпуске закаленной стали, посвящено огромное количество исследований, поскольку этот процесс лежит в основе одной из важнейших операций термической обработки стали. Результаты обобщены во многих монографиях [2, 3, 4]. Формирование цементита при отпуске закаленной стали является сложным многоступенчатым процессом, включающим в себя последовательно образование углеродсодержащих кластеров в α -твердом растворе, гексагонального ϵ -карбида, возможно других карбидов, в частности, моноклинного χ -карбида, дефектного «раннего» цементита и, наконец, орторомбического θ -карбида, цементита $-\text{Fe}_3\text{C}$ [2].

Возможен иной вариант образования цементита в сталях, когда он выделяется при охлаждении из аустенитного состояния в процессе эвтектоидного $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ превращения. В этом случае цементит входит в состав карбидной составляющей перлита. Во всех работах предполагается, что при этом сразу же возникает стабильный карбид железа – цементит [2].

Однако, как показывают исследования последних лет, кристаллическая структура цементита зависит от условий его получения, то есть при неравновесных условиях возможно образование цементита, возможно, не соответствующего стехиометрической формуле Fe_3C и отличающегося повышенной дефектностью. Так, в работах [5, 6, 7] было показано, что отжиг в α -состоянии «свежего» перлита, полученного в результате изотермической обработки при минимальной температуре, обеспечивающей протекание перлитного превращения, и при минимальной выдержке, достаточной, однако, для полного превращения аустенита в перлит, приводил к уменьшению прочности и намагниченности стали с 0,8% С без каких-либо заметных изменений ее микроструктуры. Высокую прочность «свежего» перлита объясняли [7] повышенным содержанием углерода в ферритной составляющей перлита, выход которого из феррита при последующем отжиге приводил к понижению прочности и образованию некоторого количества цементита, что уменьшало намагниченность стали. Но простое сопоставление наблюдаемых изменений прочности и намагниченности стали показывает, что согласие между этими величинами может быть достигнуто лишь в том случае, если предположить, что при отжиге изменяется содержание углерода не только в феррите, но и в карбидной фазе, а, возможно, и структура цементита.

Эту гипотезу можно экспериментально проверить различными методами, например, определить содержание углерода в феррите, либо получить данные о структурном состоянии цементита в перлите непосредственно после окончания эвтектоидного превращения («свежий» цементит) и после отжига в α -состоянии.

В связи с этим была поставлена цель методом ядерного гамма-резонанса получить сведения об изменении ближайшего окружения атомов железа в карбиде, то есть о перераспределении углерода, происходящем при отжиге «свежего» перлита. Поскольку предполагалось, что особенности строения цементита связаны с низкой температурой его образования, нами были выбраны такие стали и режимы обработки, которые обеспечивали получение перлита при минимально возможных температурах превращения и минимальных временах изотермической выдержки.

5.1 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЯГР СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование проводили на сталях У8 и У15, содержащих 0,89 и 1,53% С соответственно, в которых цементит составляет значительную долю объема. Перлитную структуру в сталях У8 и У15 получали в процессе изотермической выдержки γ -фазы при различных температурах. Время выдержки выбирали минимальным, но обеспечивающим полное превращение аустенита в перлит. Оно составляло 60 с при 500° С и 600 с при 650° С. В стали У15, как показано в [8], можно получить структуру низкотемпературного перлита при температурах 300–350° С. Изотермическая выдержка, обеспечивающая получение перлитной структуры в стали У15 при 330° С, достигала 2,5 ч (9 Кс).

Часть образцов после завершения превращения при 330 или 500° С дополнительно отжигали в α -состоянии при 650 или 700° С, продолжительность выдержки составляла 1–3 ч. Эти состояния можно рассматривать как стандартные, эталонные, поскольку в большинстве работ структуру цементита изучали после отпуска при 600–650° С и 1–2-часовой выдержки или при очень медленном охлаждении стали из аустенитного состояния.

Изменения в карбидной фазе после различных режимов термообработки оценивали с помощью метода ЯГР спектроскопии. Образцы для исследования толщиной 2 мм термообработывали по различным режимам, а затем из них изготавливали фольги диаметром 8 мм и толщиной 25–30 мкм путем механической и электролитической полировки. Исследование ЯГР спектров проводили на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных скоростей при комнатной температуре. Источником γ -квантов служил ^{57}Co в матрице хрома. Математическую обработку спектров проводили с помощью пакета программ «Гамма», описанного в [9]. Исследование структуры стали после различных режимов термообработки проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM–200CX, так как из-за большой дисперсности продуктов превращения металлографические методы не позволяли получить нужного разрешения структуры.

В стали У8 после изотермического превращения аустенита как при 500, так и при 650° С формировалась типичная эвтектоидная перлитная структура без избыточных фаз. В стали У15 при температурах превра-

нения 500 и 650°С наряду с перлитом образовывалось значительное количество заэвтектоидных карбидов. После превращения при 330° С в стали У15 наблюдали квазиэвтектоидную, типично перлитную структуру без избыточных карбидов (рис. 5.1). Межпластинчатое расстояние λ в этой структуре было существенно меньшим, чем после превращения при 500° С, но с большой степенью точности совпадало с межпластинчатым расстоянием для перлита при экстраполяции известной зависимости λ от ΔT [8, 10]. После отжига в α -состоянии при 650° С, 1 ч наблюдалось начало коалесценции карбидов, длинные пластины цементита разбивались на отдельные более короткие квазисферические частицы (рис. 5.2). Каких-либо неожиданных изменений структуры не наблюдалось.

При анализе ЯГР спектров нужно учитывать, что цементит, так же как и феррит, при комнатной температуре является ферромагнитной фазой, поэтому его спектр (так же как спектр феррита) представляет собой секстет линий. Экспериментально наблюдаемый ЯГР спектр в стали с перлитной структурой можно было в общем случае аналитически разложить на пять секстетов (рис. 5.3). По величине поля на ядре ($H_{\text{эф}}$) три из них можно отнести к ферритной и два – к карбидной составляющей перлита. Характеристики спектров для стали У15 приведены в табл. 5.1, парциальные интенсивности секстетов карбидной фазы даны на рис.5.4.

Для обеих сталей наибольшую интенсивность имеют спектры, относящиеся к ферритной составляющей перлита. Спектр А относится к атомам железа в феррите, имеющим своими ближайшими соседями только атомы железа. Значения $H_{\text{эф}}$ для этого спектра для всех обработок практически одинаково и хорошо согласуется с $H_{\text{эф}}$ для чистого железа [11, 12]. Близкий по характеристикам поля на ядре спектр Б возникал, по-видимому, из-за деформации феррита. Интенсивность его уменьшалась при электрополировке образцов, при которой удалялся слой, наклепанный при механическом утонении. Суммарная интенсивность этих двух спектров при различных термообработках пропорциональна доле атомов железа в феррите, имеющих своими соседями только атомы железа.

Спектр В, по нашему мнению, соответствует атомам железа, находящимся в феррите, но имеющим, по-видимому, иное окружение. Логично предположить, что в этом окружении присутствуют и атомы углерода, находящиеся либо в составе твердого раствора, либо в составе цементита. Однако в данной работе мы не рассматриваем осо-

бенности ЯГР спектров феррита, отметим только, что суммарная интенсивность всех трех секстетов для стали У15, независимо от режимов термообработки, составляет $77,2 \pm 0,6\%$ интенсивности всего ЯГР спектра, а для стали У8 суммарная интенсивность спектров ферритной составляющей равна $84,0 \pm 1,0\%$. Эти величины точно соответствуют доле феррита сталей У15 и У8.

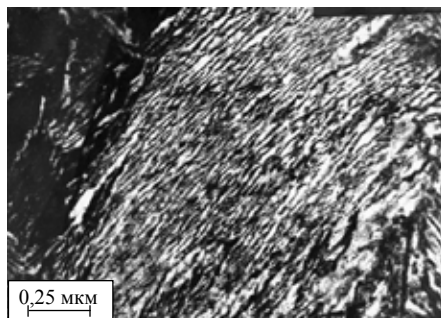
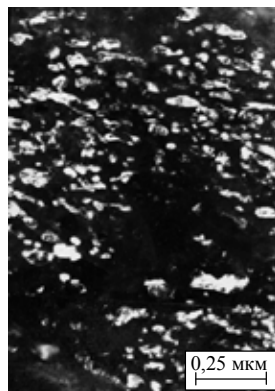


Рис. 5.1. Квазиивтектоидная перлитная структура стали У15, полученная при изотермическом распаде при 330°C



a



б

Рис. 5.2. Коалесценция карбидов в стали У15:

a – светлопольное, *б* – темнопольное изображения в рефлексе цементита

В стали У15 после завершения перлитного превращения при 330 или 500°C ЯГР спектр «свежего» цементита содержит лишь один сек-

стет линий, который можно характеризовать величиной поля на ядре 199 кЭ. Это означает, что все атомы железа в цементите имеют идентичное окружение. Цементит, полученный в процессе перлитного превращения при 650° С или в результате отжига в α -состоянии «свежего» цементита при 650 или 700° С, характеризуется двумя секстетамии линий с иными значениями $H_{\text{эф}}$ (см. табл. 5.1). Это свидетельствует о том, что атомы железа в цементите после отжига имеют различное ближайшее окружение. Строго говоря, это означает, что изменилась атомно-кристаллическая структура цементита.

Прежде чем начать рассматривать эволюцию ЯГР спектров цементита в зависимости от режимов термической обработки, сделаем ряд замечаний. Известно, что в сталях с перлитной структурой цементит образуется при охлаждении в процессе эвтектоидного превращения и, по современным представлениям, при дальнейшем нагреве его кристаллическая структура не изменяется, несмотря на происходящую сфероидизацию и коалесценцию цементитных пластин. Если предположить, что «свежий» цементит, только что образовавшийся в стали при перлитном превращении, находится в нестабильном состоянии, то отжиг при высокой температуре, при которой возможно перераспределение атомов углерода и железа, должен привести к стабилизации его структуры и изменению характеристик ЯГР спектра. В большинстве предшествующих исследований температура отжига составляла 600–650°С. Обнаруженное в [13] различие в характеристиках ЯГР спектров требует учесть при анализе результатов влияние температуры и времени отжига. Примем для описания степени отжига величину $L = T \times (20 + \lg \tau)$, аналогичную фактору Ларсена–Миллера в теплотехнике, где T – абсолютная температура в К, а τ – время отжига в часах.

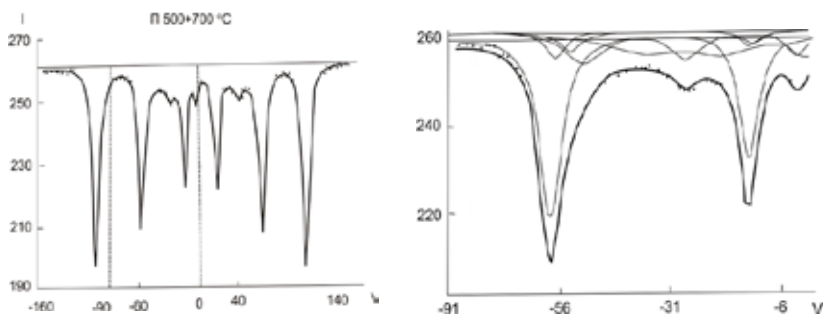


Рис. 5.3. ЯГР спектр стали У15 (обр. № 6):
а – общий вид спектра, б – увеличенный фрагмент спектра

Таблица 5.1

Характеристики ЯГР спектров стали У15 с перлитной структурой *

Характеристики сплавов	Спектры				
	А	Б	В	Г	Д
Обр. № 1	1050° С, 330° С, 9000 с				
$H_{эф}$, кЭ	332,0	331,5	305,2	199,6	—
Δ , мм/с	0,158	0,086	0,14	0,326	—
δ , мм/с	-0,001	0,001	0,0	0,01	—
G , мм/с	0,3	0,34	0,46	0,46	—
S , %	45,4	16,6	15,2	21,4	1,43
Обр. № 2	1050° С, 500° С, 60 с				
$H_{эф}$, кЭ	332,0	325,6	306	199,2	—
Δ , мм/с	0,146	0,084	0,168	0,345	—
δ , мм/с	-0,002	0,03	-0,018	0,028	—
G , мм/с	0,31	0,32	0,34	0,34	0,65
S , %	61,0	7,0	10,5	21,0	1,0
Обр. № 3	1050° С, 650° С, 600 с				
$H_{эф}$, кЭ	334,0	325,0	303	194	157
Δ , мм/с	0,147	0,137	0,189	0,36	0,35
δ , мм/с	-0,009	0,013	-0,022	0,037	0,055
G , мм/с	0,31	0,32	0,34	0,34	0,65
S , %	42,2	29,7	4,9	12,1	11,1
Обр. № 4	1050° С, 330° С, 9000 с + 650° С, 3,6 кс				
$H_{эф}$, кЭ	332,0	326,0	305,7	189,7	153,5
Δ , мм/с	0,146	0,14	0,157	0,367	0,339
δ , мм/с	-0,005	0,007	0,006	0,043	0,029
G , мм/с	0,31	0,32	0,34	0,34	0,65
S , %	55,5	15,8	6,1	11,0	11,5
Обр. № 5	1050° С, 500° С, 60 с + 650° С, 3,6 кс				
$H_{эф}$, кЭ	332,6	325,7	305,5	192,1	155,5
Δ , мм/с	0,149	0,13	0,15	0,38	0,39
δ , мм/с	-0,005	0,009	0,02	0,055	0,07
G , мм/с	0,28	0,255	0,326	0,37	0,71
S , %	49,8	19,2	7,0	11,9	12,1
Обр. № 6	1050° С, 550° С, 60 с + 700° С, 3,6 кс				
$H_{эф}$, кЭ	331,0	322,0	305,7	185,0	138,7
Δ , мм/с	0,144	0,13	0,159	0,37	0,338
δ , мм/с	-0,002	0,013	0,026	0,052	0,032
G , мм/с	0,25	0,3	0,29	0,38	0,75
S , %	62,4	6,9	5,8	10,8	14,1

$H_{эф}$ – сверхтонкое поле, кЭ; Δ – изомерный сдвиг, относительно α – железа, мм/с; δ – квадрупольное взаимодействие, мм/с; G – ширина линии, мм/с; S – парциальная интенсивность, %.

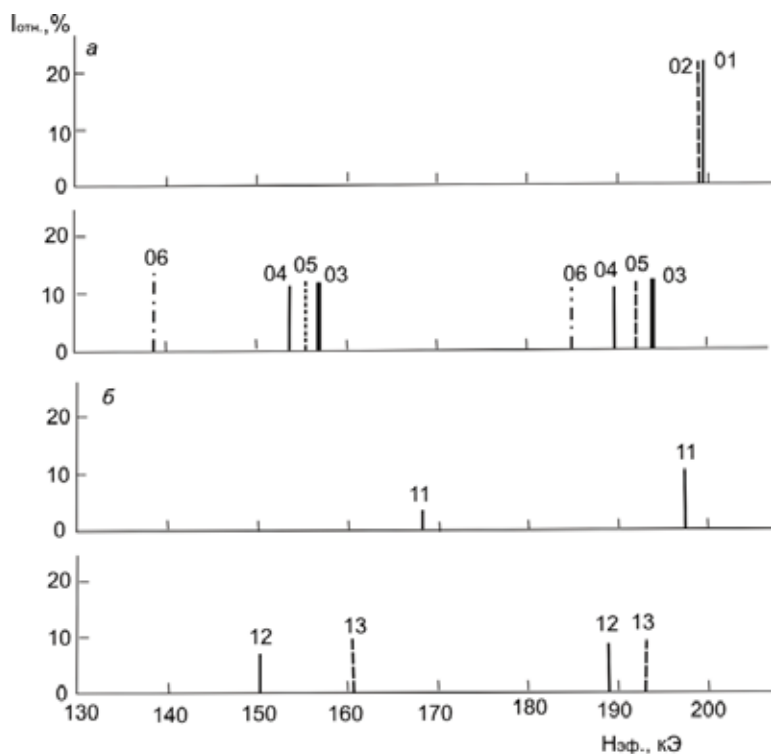


Рис. 5.4. Парциальные интенсивности различных секстетов карбидной фазы (цифры соответствуют номерам образцов в табл. 5.1):
a – сталь У15, *б* – сталь У8

Полученные экспериментальные ЯГР спектры образцов для обеих сталей после различных термообработок удалось в общем случае описать пятью секстетами линий, три из которых относились к ферриту (А, Б и В) и два к цементиту (Г и Д) (см. [13]). Для некоторых режимов термообработки спектр цементита описывался одним секстетом, что не противоречит существующим представлениям о структуре цементита. Результаты анализа спектров приведены в табл. 5.3. В них величины $H_{\text{эф}}$ и $H_{\text{эф}}$ относятся к значениям эффективного поля на ядре для секстетов Г и Д (в теслах – Тл), величины Γ и Γ^A – значения парциальных интенсивностей секстетов Г и Д (в процентах к интенсивности всего спектра), а величина Γ^A/Γ – отношение интенсивностей секстетов Д и Г.

В таблице 5.3 приведена также парциальная интенсивность секстета В I^в, относящаяся к характеристикам спектра феррита, но относящаяся, по нашим предположениям [13, 14], к атомам железа в феррите, которые находятся на границе феррита с цементитом.

Таблица 5.2

Характеристики ЯГР спектров стали У8 с перлитной структурой *

Характеристики сплавов	Спектры				
	А	Б	В	Г	Д
Обр. № 11	1050° С, 500° С, 60 с				
$H_{\text{эф}}$, кЭ	334,1	327,3	306,9	197,4	168,2
Δ , мм/с	0,15	0,135	0,17	0,346	0,314
δ , мм/с	-0,004	0,013	0,001	0,03	0,009
G , мм/с	0,226	0,266	0,39	0,31	0,49
S , %	43,0	28,2	14,1	11,2	3,5
Обр. № 12	1050° С, 650° С, 600 с				
$H_{\text{эф}}$, кЭ	332,3	326,5	305,5	188,8	150,5
Δ , мм/с	0,146	0,14	0,157	0,374	0,41
δ , мм/с	-0,004	0,004	0,016	0,054	0,076
G , мм/с	0,27	0,251	0,336	0,35	0,68
S , %	52,3	24,0	8,4	8,0	7,2
Обр. № 13	1050° С, 500° С, 60 с + 650° С, 3,6 кс				
$H_{\text{эф}}$, кЭ	331,9	325,1	303,97	193,0	160,4
Δ , мм/с	0,145	0,137	0,179	0,34	0,54
δ , мм/с	-0,003	0,009	-0,006	0,015	0,024
G , мм/с	0,28	0,264	0,306	0,37	0,66
S , %	58,0	16,9	7,7	8,2	9,1

* Обозначения те же, что и в табл. 5.1.

В табл. 5.3 приведены некоторые характеристики ЯГР спектров для цементита в стали У15 после различных режимов термообработки, как непосредственно после изотермического превращения (режимы 1-3), так и после дополнительного отжига (реж. 5-9). Отметим, что величины сверхтонкого поля для трех секстетов феррита А, Б и В составляли 33,2; 32,4 и 30,5 ± 0,2 Тл соответственно, независимо от режимов термообработки, поэтому в таблице они не указаны. Величина сверхтонкого поля основного секстета ферритной составляющей перлита - 33,2 Тл, хорошо согласуется с литературными данными для феррита [11].

Таблица 5.3

Характеристики ЯГР спектров стали У15 после различных режимов обработки*

№	Режимы термо-обработки	L, 10 ³	H ^г	H ^д	Г ^г	Г ^д	Г ^г /Г ^д	Г ^в
1.	П-330	12,3	20,0	-	21,4	1,4	0,06	15,2
2.	П-500	14,6	19,9	-	20,7	0,8	0,04	10,5
3.	П-650	17,6	19,7	16,2	11,5	11,0	0,96	6,6
4.	О-600	17,5	19,4	15,7	12,3	12,3	1,00	6,5
5.	П-500 + 650, 5 мин	17,4	19,6	17,1	14,7	9,8	0,67	9,8
6.	П-500 + 650, 1 ч	18,5	19,2	15,6	11,9	12,1	1,01	7,0
7.	П-700 + 700, 1 ч	19,5	18,5	13,9	10,8	14,1	1,31	5,8
8.	П-500 + 700. 4ч	20,0	19,1	16,1	9,1	18,9	2,08	5,1
9.	П-500 + 700, 20ч	20,7	18,0	11,8	18,0	7,2	0,4	5,5
10.	Зак - 800	21,8	18,9	17,9	12,4	18,3	1,5	13,7
11.	Чугун	-	20,3	18,9	28,7	20,9	0,73	4,7

* Величина сверхтонкого Н поля указана в Тл

Анализ результатов, приведенных в табл. 5.3, показывает, что экспериментальный ЯГР спектр цементита, образовавшегося в стали У15 при 330 и 500°C, описывается одним секстетом линий - Г. Величина сверхтонкого поля для него близка к 20,0 Тл, что согласуется с литературными данными [15-19]. Но уже спектр цементита в перлите, полученном при изотермическом распаде аустенита при 650°C, описывается двумя секстетами линий Г и Д, эффективное поле для которых

существенно различается (19,7 и 16,2 Тл соответственно). При дополнительном отжиге стали, осуществляемом уже после завершения перлитного превращения, также происходит изменение спектра цементита, который в этом случае может быть представлен двумя секстетами линий, значительно различающихся величиной сверхтонкого поля (ср. реж. 2 и реж. 5–8, табл. 5.2). Интенсивность секстетов Г и Д изменяется в зависимости от степени отжига, причем с увеличением степени отжига от $L = 14,6$ до $L = 20,0$ относительная величина I^D/I^G монотонно возрастает от 0,06 до 2,08. Такое изменение интенсивности секстетов можно попытаться объяснить постепенным переходом от октаэдрического расположения атомов углерода в цементите к призматическому [20].

Подобные результаты наблюдались и для стали У8 с тем отличием, что для нее спектр цементита после перлитного превращения при 500°C с самого начала описывался двумя секстетами. Повышение температуры превращения или дополнительный отжиг приводили к изменению вида спектра и увеличению интенсивности секстета Д. Отметим также, что с увеличением степени отжига для обеих сталей монотонно уменьшалась величина I^B .

При отжиге величина сверхтонкого поля для секстета Г изменялась не очень сильно (за исключением длительных отжигов, реж. 8 и 9), тогда как значения сверхтонкого поля для секстета Д изменялись в значительных пределах (см. табл. 5.1 и табл. 5.2). Отметим также, что для цементита, особенно для секстета Д, ширина линий спектра $-G$, мм/с, была значительно больше, чем для феррита, и росла по мере увеличения степени отжига (рис. 5.5). Особенно велика она была для образца, дополнительно отожженного при 700°C , 20 ч (реж. 9). Если при стандартной процедуре разложения спектра на секстеты для этой обработки ограничить ширину линии, то для описания спектра понадобится привлечение большего числа секстетов.

Таким образом, с одной стороны, наблюдалась явная зависимость характеристик ЯГР спектров от степени отжига в таких условиях, когда, по рентгеновским данным [20], тип решетки цементита не изменялся, а по условиям отжига следовало ожидать стабилизации структуры цементита. С другой стороны, попытки описать ЯГР спектры с помощью одного или двух секстетов, как это предпринимается в большинстве исследований структуры цементита, привели к неожиданным результатам: для описания экспериментального спектра цементита требовалось привлекать все большее число секстетов, характеристики которых изменялись в зависимости от вида термообработки. Все это потребовало

изменить метод обработки результатов и применить процедуру определения функции вероятности распределения сверхтонких магнитных полей для стали У15 после разных термообработок.

Полученные экспериментальные результаты позволили построить функции вероятности распределения сверхтонких полей $P(H)$, которые дают данные, не искаженные использованием каких-либо модельных представлений. Для их построения из полного экспериментального ЯГР спектра стали для каждого режима термообработки вычитали спектр феррита. Результаты анализа оставшегося спектра цементита приведены на рис. 5.6. Видно, что полученные кривые $P(H)$ существенно различаются.

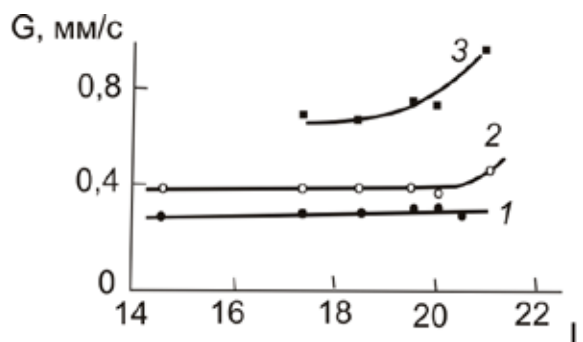


Рис. 5.5. Зависимость ширины линии ЯГР спектра - G , мм/с в стали У15 для: 1 – феррита, секстет А, 2, 3 – цементита в зависимости от степени отжига L , где $L = T \times (20 + \lg \tau)$; 2 – секстет Г и 3 – секстет Д

Для обработки П-500 (кривая 4) наблюдается распределение сверхтонких полей, близкое к одномодальному, тогда как для обработки П-500 + 700 функция $P(H)$ значительно более сложная (ср. кривые 4 и кривые 5, 6). Исходя из этих данных, следует, что в процессе отжига произошло существенное изменение ближайшего окружения атомов железа, входящих в состав цементита, в то время как картина рентгеновской дифракции осталась неизменной [20].

Для анализа этих данных мы привлекли результаты исследования ЯГР спектров цементита, полученных на других материалах. Во-первых, анализировали спектр стали У15 после нагрева до 800°C, выдержка 2 ч и последующей закалки (Зак-800, реж. 10, табл. 5.3). В этом случае

в структуре стали У15 сохранялся заэвтектоидный цементит, который находился в равновесии с аустенитом при более высокой температуре (800°C), чем при отжиге стали в α -состоянии при 700°C (реж. 7-9). Для обработки по реж. 10 также характерно одномодальное распределение, но при несколько иной величине эффективного поля (рис. 6, кривая 3).

В дополнение к этому были также построены кривые вероятности распределения полей для синтетического карбида, полученного в результате механического сплавообразования, а также для цементита, выделившегося в белом чугуна при кристаллизации из расплава (см. рис. 5.6, кривые 1, 2). Анализ кривых вероятности $P(H)$ показывает, что даже при одномодальном их распределении существует различие между спектрами цементита, полученных после различных обработок. Так, для синтетического цементита и цементита в белом чугуна характерна сильная компонента кривой вероятности распределения в районе 20,0 Тл. Эта же компонента является доминирующей в спектре цементита, полученного после обработки П-500, хотя в спектре явственно просматривается вторая компонента при несколько меньшем значении поля (19,0 Тл), характерная для цементита в стали У15 после обработки Зак-800, для которой она является единственной.

Появление большого числа различных состояний на кривой вероятностей распределения сверхтонких полей при анализе ЯГР спектров трудно объяснить, если придерживаться традиционных представлений о кристаллической структуре цементита. Во-первых, в цементите не должно происходить изменений ближайшего окружения атомов железа при отжиге, а во-вторых, решетка цементита относится к пр. гр. $Pnma$, в которой имеется только два положения для атомов железа. Это в лучшем случае должно приводить к двум максимумам на кривой $P(H)$. В [20] на основании данных рентгеноструктурного анализа, который был проведен для всех исследованных вариантов термообработки, высказано предположение, что орторомбическая решетка цементита не соответствует приписываемой ей пространственной группе $Pnma$ (пр.гр. № 62), а имеет более низкую симметрию. Это предположение может объяснить существование нескольких различных положений атомов железа в цементите. Альтернативой этому будет начинающееся расслоение в решетке цементита, своеобразное разупорядочение в углеродной подрешетке, которое в конечном итоге может закончиться появлением графита.

В этой связи интересно обратить внимание на то, что в некоторых ранее выполненных исследованиях наблюдались явные расхождения между дифракционной картиной от цементита и приписываемой ему атомно-кристаллической структурой. Оно выражалось прежде всего в появлении на электронных микродифракционных картинах отражений

от плоскостей типа $\{001\}$, $\{h00\}$ с нечетными значениями индексов, что запрещено условиями погасания для структуры $Pnma$, а также появлении некоторых других «запрещенных» отражений [8, 21]. Появление «запрещенных» рефлексов, в принципе, можно объяснить наличием множественной дифракции, поэтому авторы тех публикаций не решались высказывать мнение о том, что несоответствие экспериментальных результатов правилам погасания рефлексов, соответствующим приписываемой цементиту атомно-кристаллической структуре, может быть объяснено какими-то изменениями структуры цемента.

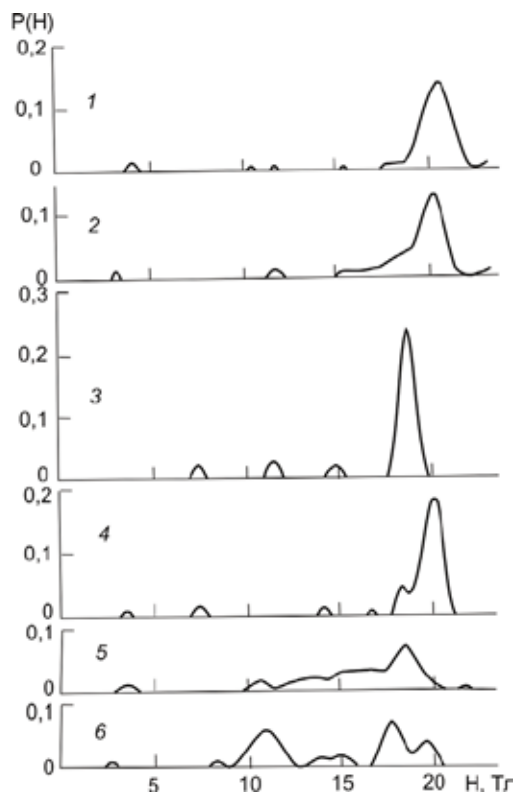


Рис. 5.6. Функция распределения вероятности сверхтонких полей для цемента: 1 – синтетического карбида; 2 – в белом чугуна и 3-6 – в стали У15 после следующих обработок: 3 - закалка от 800°C; 4 – перлитное превращение при 500°C, 1 мин (П-500); 5 – П-500 + отжиг при 700°C, 240 мин; 6 – П-500 + отжиг при 700°C, 1200 мин

Приведенные нами экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что окружение атомов железа в цементите может изменяться в процессе отжига. «Свежий» цементит, атомы железа которого имеют идентичное окружение, можно считать более «упорядоченным», чем цементит после длительной выдержки при 650 или 700° С, после которой наблюдаются два состояния атомов железа в цементите. Из общих соображений ясно, что при появлении упорядоченного состояния в системе дифракционная картина должна изменяться.

Одной из лучших работ, относящихся к изучению структуры цементита, несомненно, является работа [22], выполненная рентгеноструктурным методом на монокристалле цементита. В ней было получено 1000 рефлексов и проанализирована интенсивность более 760. Тем не менее при согласовании экспериментальных данных с приписываемой цементиту атомно-кристаллической структурой $Pnma$ [23], хорошего согласия удалось добиться лишь в том случае, когда пренебрегли интенсивностью 220 слабых рефлексов (что, вероятно, было обоснованно, так как их интенсивность определяли другим способом, чем у сильных рефлексов), а также интенсивностью шести сильных рефлексов (что, по-видимому, могло сказаться на описании структуры). Среди них оказались такие важные рефлексы, как 103, 006, 022 и другие. Не исключено, что учет интенсивности этих рефлексов мог несколько изменить представления об атомно-кристаллической структуре цементита. К сожалению, подобных обстоятельных работ на «свежем» цементите не проводилось.

Тем не менее, результаты работы [22] могут оказаться весьма полезными и при трактовке наших результатов [24]. Так, в [22] при обсуждении структуры цементита допускалось существование трех различных расположений атомов углерода, занимающих положения X или Y , в остове железных атомов, но не изменяющих ни стехиометрического состава, ни межплоскостных расстояний в карбидной фазе. Одно из возможных состояний цементита характеризовалось расположением атомов углерода только в одном положении, например, X . Это состояние оказывается более упорядоченным, хотя и менее вероятным, чем состояние, при котором обе эти позиции могут заполняться атомами углерода.

Говоря о совместном проявлении «упорядоченного» и «неупорядоченного» состояний, мы подразумеваем, что они реализуются в одном кристалле Fe_3C . Таким образом, может возникнуть некая слоистая структура карбидов, в которой слои цементита, содержащие атомы углерода в позициях X и поэтому имеющие высокое значение $H_{эф}$

на ядрах железа (спектр Г), чередуются со слоями, в которых атомы углерода могут занимать обе позиции X и Y. В таких слоях атомы железа имеют большее число ближайших соседей – атомов углерода и меньшее значение $H_{\text{эф}}$ (спектр Д). Не исключено, что при реализации в цементе «упорядоченного» состояния на дифракционной картине появляются «лишние», «запрещенные» рефлексы. В работе [21] существование слоистой структуры на ранних стадиях образования цемента при отпуске закаленной стали наблюдали методом высоко разрешающей электронной микроскопии, но ее трактовали как чередование χ - и θ -карбидов.

Результаты наших исследований показывают, что существенные изменения ЯГР спектров цемента при отжиге перлита углеродистой стали свидетельствуют, что в процессе термообработки изменяется ближайшее окружение атомов железа в цементе. Так как тип кристаллической решетки цемента, судя по дифракционным данным, приведенным в [20], не изменяется, а рентгеновская дифракция происходит на атомах железа, то изменение ближайшего окружения связано с перестройкой углеродной подрешетки цемента. В этом смысле можно говорить об эволюции структуры цемента. Эволюция структуры цемента, по-видимому, зависит от окружения цемента и происходит по-разному в стали в ферритном и аустенитном состояниях, то есть в феррито-карбидной и аустенито-карбидной системах. Изменение формы частиц при сфероидизации не оказывает влияния на ЯГР спектры цемента. Появление большого числа различных состояний на ЯГР спектрах цемента трудно объяснить, если придерживаться традиционных представлений о типе его кристаллической решетки (пр.гр. *Pnma*, № 62), но могут быть объяснены при условии понижения симметрии решетки цемента, как это показано нами в [20].

5.2 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЛОКАЛЬНУЮ АТОМНУЮ СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТА Fe_3C В СТАЛИ

В разделе 5.1, посвященном ЯГР - исследованию цемента, было показано, что ЯГР-спектры цемента существенно изменяются при отжиге углеродистой стали, осуществляемом при температурах ниже A_{C1} , т.е. в области равновесного существования феррита и цемента на диаграмме Fe- Fe_3C . Изменение характеристик ЯГР-спектров свидетельствует о перестройке ближайшего окружения атомов железа в решетке цемента, другими словами, об эволюции структуры цемента.

тита, которая, вероятнее всего, связана с перераспределением атомов углерода. ЯГР-исследование карбидной составляющей перлита (цементита) после различных режимов термообработки показало, что в "свежем" цементите, образованном при наиболее низкой температуре перлитного превращения и наименьшей выдержке, достаточной, однако, для полного завершения эвтектоидной реакции, ближайшее окружение атомов железа отличается от цементита, образующегося в стали при более высоких температурах. Он обладает большей степенью упорядочения, что может быть причиной появления на электронограммах рефлексов, запрещенных структурным фактором для решетки типа *Pnma*. Запрещенные рефлексы на электронограммах цементита наблюдали многие авторы, но обычно их появление связывали с эффектами двойной дифракции. Изменение структуры цементита сопровождается изменением состояния ферритной составляющей перлита и механических свойств стали [6, 7].

Полученные ранее результаты позволяют высказать предположение, что цементит, образующийся при относительно низких температурах перлитного превращения, отличается по своей структуре от цементита, сформировавшегося в результате дополнительного отжига при температурах ниже линии A_{c1} . Иными словами, в процессе длительного отжига стали происходит некая эволюция структуры цементита, и, по крайней мере, одна из разновидностей цементита имеет структуру, отличающуюся от структуры цементита *Pnma*, кристаллографические характеристики которого приводятся в литературе. Для того чтобы выяснить, верно ли это предположение, нами была поставлена задача исследования ближайшего окружения атомов углерода в решетке цементита.

Решить поставленную в работе задачу можно с помощью прямого метода исследования локальной атомной структуры, позволяющего непосредственно из эксперимента получать информацию о длинах связи и координационных числах. В данном случае наиболее подходящим является метод протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов (Extended Energy-Loss Fine Structure - EELFS) в режиме на просвет. Выбор данного метода исследования объясняется несколькими причинами. Во-первых, это большая степень локальности, которая определяется использованием в качестве источника возбуждения пучка электронов, что позволяет ограничивать исследуемую область диаметром электронного пучка. Во-вторых, использование режима EELFS на просвет позволяет получать информацию о локальном объеме, ограниченном, с одной стороны, диаметром электронного

пучка, а с другой - толщиной фольги, стандартным образом приготовленной для исследования в просвечивающем электронном микроскопе. Кроме того, сочетание в одном стандартном приборе возможностей электронной микроскопии, микродифракции и спектроскопии позволяет выбирать желаемую локальную область исследования, в частности, крупный кристалл (частицу) цементита, имея при этом полную уверенность в том, что это действительно цементит, благодаря возможностям электронной микродифракции.

Исследование проводили на образцах углеродистой стали У15, содержащей 1.53% углерода, в которой цементит составляет значительную долю объема (более 20 об. %). Сталь была выплавлена из чистых материалов в лабораторных условиях. Перлитную структуру получали после нагрева до 1050°C и последующей изотермической выдержки при 500°C в течение 1 мин (режим 1). Вторая группа образцов после такой же предварительной обработки подвергалась дополнительному отжигу при 700°C, выдержка 20 ч, воздух (режим 2).

Структуру карбидной фазы после различных режимов термообработки исследовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и EELFS -спектроскопии в режиме на просвет. Исследования проводили на электронном микроскопе JEM-2000EX, оснащенном спектроскопической приставкой, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для электронно-микроскопического и спектроскопического исследований в просвечивающем электронном микроскопе были приготовлены по стандартной методике в виде фольг толщиной порядка 100 нм.

В исследуемой стали У15, подвергнутой термической обработке по режиму 1, перлитная структура образуется при наиболее низкой температуре перлитного превращения и наименьшей выдержке, достаточной, однако, для полного завершения эвтектоидной реакции. Образованный в результате данного режима термообработки пластинчатый перлит и его структурные составляющие - феррит и цементит - к этому времени практически не испытали каких-либо релаксационных процессов после завершения эвтектоидного превращения, поэтому это состояние можно охарактеризовать как "свежее". Микроструктура, представляющая собой чередующиеся полосы феррита и цементита, показана на рис. 5.7 а, электронограмма - на рис. 5.7 б и схема ее расшифровки - на рис. 5.7 в. Видно, что на электронограмме присутствуют запрещенные рефлексы 011 и 100 цементита.

При дополнительном отжиге в α -состоянии при 700°C, 20 ч (режим 2) происходят релаксационные процессы в ферритной и цементитной составляющих перлита, в частности, происходит разделение длинных пластин цементита на отдельные глобулярные частицы (сфероидизация) и их коалесценция. Полученная в результате этого процесса микроструктура, представляющая собой темные глобулярные включения цементита на светлом фоне ферритной матрицы, показана на рис. 5.8 *а*, электронограмма и схема ее расшифровки на рис. 5.8 *б, в*. Видно, что дифракционная картина принадлежит кристаллу цементита, который и использовали для спектроскопических измерений.

Для исследования локальной атомной структуры стали У15 после различных режимов термообработки были измерены спектры энергетических потерь электронов за *K*-краем углерода и $L_{2,3}$ -краем железа. Типичный экспериментальный EELFS-спектр в режиме на просвет приведен на рис. 5.9. Для обработки экспериментальных EELFS-спектров используется стандартная для протяженных тонких структур рентгеновских спектров поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) процедура - выделение осциллирующей части спектра, перевод в *K*-пространство и проведение ее Фурье-преобразования с целью определения параметров ближайшего атомного окружения. На рис. 5.10 приведены осциллирующие части, выделенные из экспериментальных EELFS -спектров за *K*-краем углерода образцов стали У15 после различных режимов термообработки, и их сравнение с расчетом, выполненным для кристаллов пространственной группы *Pnma* – модель цементита. Выделенные осциллирующие части спектров были нормированы на интенсивность ионизационных потерь энергии первичного электронного пучка.

Расчетная осциллирующая часть за *K* -краем углерода была построена с помощью программы FEFF-7 из кристаллографических значений длин связи в цементите в соответствии с симметрией, характерной для кристаллов пространственной группы *Pnma*. Из рис. 5.10 наглядно видно, что период несущей осцилляции является примерно одним и тем же для всех трех осциллирующих частей. Но, несмотря на это, существуют некоторые особенности, отличающие структуры осциллирующих частей экспериментальных спектров для обоих режимов термообработки от расчетной.

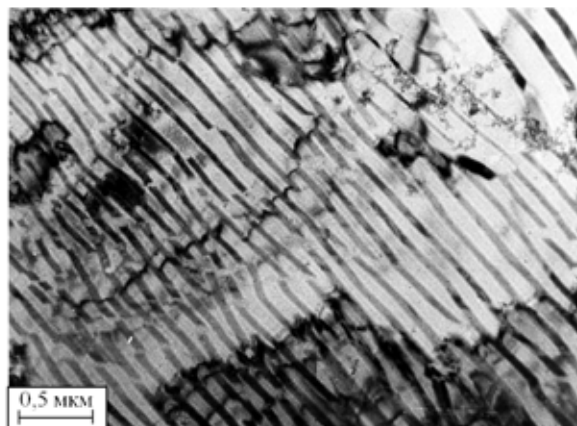
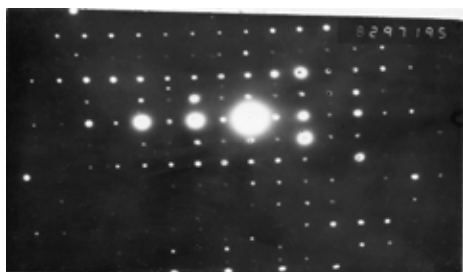
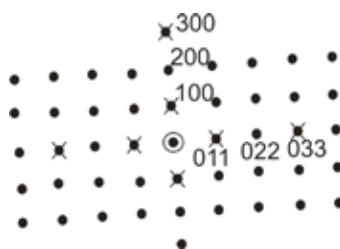
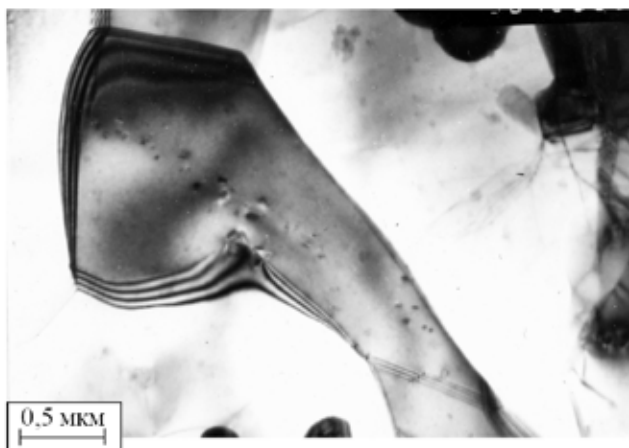
*a**б**в*

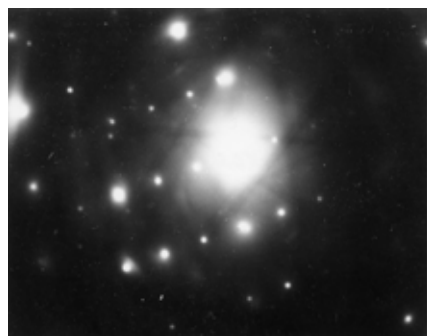
Рис. 5.7. Микроструктура стали У15, подвергнутой термической обработке по режиму 1: *a* – светопольное изображение, *б* – электронограмма, *в* – схема ее расшифровки

На осциллирующих частях экспериментальных спектров наблюдается также пик в области 250 эВ (в шкале потерь энергии электронов), соответствующий *K*-краю ионизации кислорода и связанный с его наличием в поверхностных слоях исследуемых образцов. Кроме того, осциллирующие структуры экспериментальных спектров различаются и между собой по ряду характерных особенностей. Эти различия могут свидетельствовать о том, что в «свежем» цементите, образованном при наиболее низкой температуре перлитного превращения и наименьшей выдержке, достаточной, однако, для полного

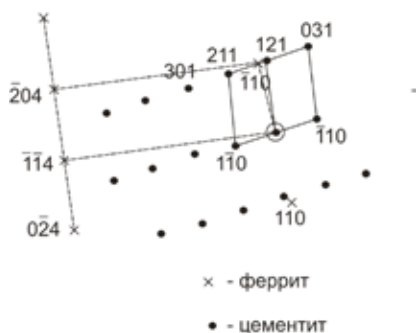
завершения эвтектоидной реакции, ближайшее окружение атомов углерода действительно отличается от цементита, образующегося в стали при более высоких температурах, т.е. имеет место эволюция структуры цементита, связанная, вероятнее всего, с изменениями в парциальных расстояниях пар С-Fe.



а



б



в

Рис. 5.8. Микроструктура стали У15, подвергнутой термической обработке по режиму 2: а – светопольное изображение, б – электронограмма, в – схема ее расшифровки

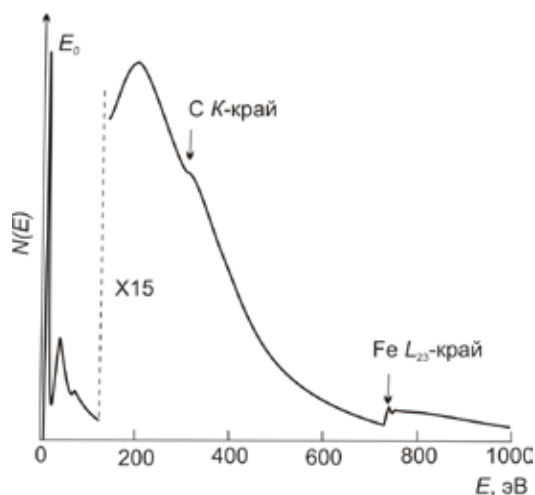


Рис. 5.9. Типичный экспериментальный EELFS -спектр в шкале потерь энергии электронов

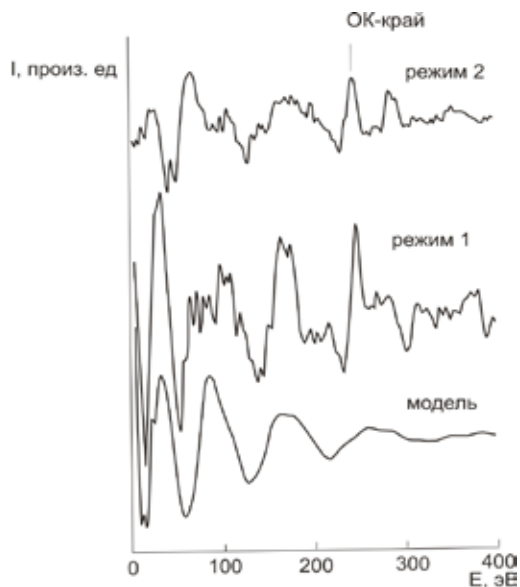


Рис. 5.10. Сравнение осциллирующих частей, выделенных из EELFS -спектров за К-краем углерода для «свежего» цемента (режим 1) и цемента, подвергнутого дополнительному отжигу при 700°C, 20 ч (режим 2), с расчетной осциллирующей частью (FEFF-7)

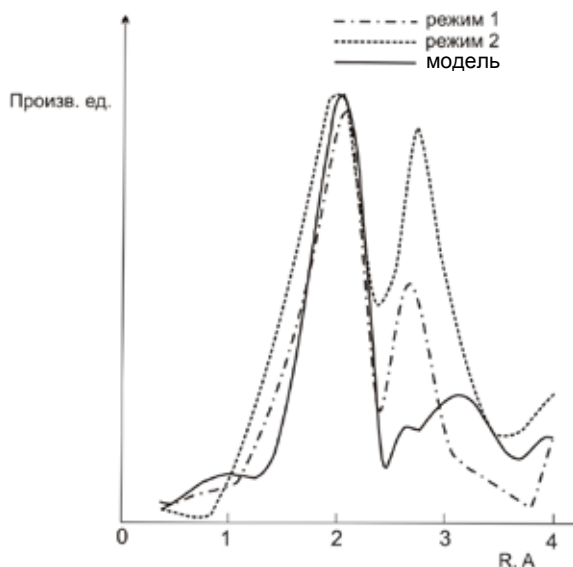


Рис. 5.11. Фурье-образы выделенных из экспериментальных спектров за K -краем углерода осциллирующих частей в сравнении с фурье-образом расчетной осциллирующей части, полученной для K -края углерода в решетке цементита Fe_3C согласно симметрии пространственной группы $Pnma$

Используя стандартную процедуру обработки EELFS-спектров, было выполнено фурье-преобразование выделенных из экспериментальных спектров осциллирующих частей. Полученные фурье-образы в сравнении с фурье-образом расчетной осциллирующей части, построенной для K -края углерода в решетке цементита Fe_3C согласно симметрии пространственной группы $Pnma$, представлены на рис. 5.11.

Сравнение показывает, что в области до $\sim 3 \text{ \AA}$ фурье-образ осциллирующей части спектра «свежего» цементита, т.е. полученного при наименьшей температуре перлитного превращения и наименьшей выдержке, и фурье-образ расчетной осциллирующей части очень схожи.

Фурье-образ осциллирующей части спектра K -края углерода в цементите, образованном в результате режима 2 термической обработки, т.е. подвергнутого дополнительному отжигу при температуре 700°C , 20 ч, существенно отличается как от модели, так и от фурье-образа первой экспериментальной осциллирующей части. На качественном уров-

не можно предположить, что в цементите, образованном в результате режима 2 термообработки, в области до $\sim 3 \text{ \AA}$ наблюдается изменение числа атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода, о чем свидетельствует изменение в соотношении интенсивностей двух первых максимумов. Эти заключения фактически полностью согласуются с выводами, сделанными ранее на основании анализа ЯГР-спектров цементитов [13, 14]. При анализе этих спектров отмечали, что, во-первых, при термообработке стали изменилось ближайшее окружение атомов железа в решетке цементита, так как характеристики спектров цементита, полученного по режиму 1, заметно отличались от характеристик ЯГР-спектра цементита после обработки по режиму 2. И, во-вторых, функция распределения вероятности сверхтонких полей для цементита, полученного по режиму 2, также существенно отличалась от таковой для кристаллов пространственной группы $Pnma$, что указывает на изменение атомно-кристаллической структуры цементита.

Полученные нами результаты носят в значительной мере качественный характер. Но они достаточно надежно констатируют изменения ближайшего окружения атомов углерода в решетке цементита при дополнительном отжиге. Для того чтобы сделать более точные количественные оценки, необходимо выполнить процедуру нормировки осциллирующих частей спектров на функцию атомного процесса ионизационных энергетических потерь. Кроме того, для получения более полной информации о локальной атомной структуре цементита методом EELFS необходимо использовать как спектр K -края углерода, так и спектр $L_{2,3}$ -края железа для нахождения парциальных межатомных расстояний.

Методом протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов –EELFS –проанализированы изменения, происходящие в ближайшем окружении атомов углерода в решетке цементита Fe_3C в результате различных режимов термической обработки стали У15. Установлено, что при термообработке, возможно, изменяется число атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода в решетке цементита. Экспериментально полученные спектры не соответствуют также рассчитанным для данной структуры из кристаллографических значений для кристаллов с пространственной группой $Pnma$.

Полученные нами выводы об изменении в цементите ближайшего окружения атомов углерода, вытекающие из анализа спектров энергетических потерь электронов [25] или окружения атомов железа, сделанные ранее на основании анализа ЯГР- спектров (см. [13, 14, 15]),

на первый взгляд плохо согласуются с многочисленными рентгено-структурными данными о независимости дифракционной картины цемента от режимов термообработки стали. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что атомы железа в решетке цемента образуют жесткую подрешетку, своеобразный каркас, и их координаты практически не изменяются при термообработке. Именно они и дают основной вклад в дифракционную картину. В то же время атомы углерода образуют более подвижную подрешетку, сравнительно легко изменяющуюся при термообработке. Но их перемещения слабо влияют на изменение дифракционной картины из-за гораздо меньшего, чем у железа, атомного фактора рассеяния рентгеновских лучей. Но те физические методы исследования, которые фиксируют локальные изменения ближайшего окружения в кристаллической решетке, т.е. изменение ближайшего окружения атомов углерода (или железа), позволяют заметить это.

Выводы

1. Существенные изменения ЯГР спектров цемента при отжиге перлита углеродистой стали свидетельствуют, что в процессе термообработки изменяется ближайшее окружение атомов железа в цементе. Так как тип кристаллической решетки цемента, судя по дифракционным данным, не изменяется, а рентгеновская дифракция происходит на атомах железа, то изменение ближайшего окружения связано с перестройкой углеродной подрешетки цемента. Появление большого числа различных состояний на ЯГР спектрах цемента трудно объяснить, если придерживаться традиционных представлений о типе его кристаллической решетки (пр.гр. *Pnma*, № 62), но могут быть объяснены при условии понижения симметрии решетки цемента.

2. Методом протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов –EELFS– проанализированы изменения, происходящие в ближайшем окружении атомов углерода в решетке цемента Fe_3C в результате различных режимов термической обработки стали У15. Установлено, что при термообработке, возможно, изменяется число атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода в решетке цемента.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России ("Структура" № 01201463331).

Глава 6. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТИТА

В.И. Воронин

*ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
voronin@imp.uran.ru*

В главе 6 представлены результаты исследования структуры цементита, полученного различным способом, методом нейтронографии высокого разрешения. Также впервые методом высокотемпературной нейтронной дифракции *in-situ* изучено структурное состояние двухфазного образца состава ОЦК Fe (86%) и Fe₃C (14%) в интервале температур от комнатной до 1100 К. Обнаружена зависимость стехиометрии по углероду от метода получения цементита и снижение содержания углерода в цементите при сохранении его весовой доли в двухфазном образце (Fe+Fe₃C) при повышении температуры и восстановлении ее при охлаждении (обратимый процесс). Высказано предположение, что цементит следует рассматривать как фазу внедрения Fe₃C_x с широкой областью гомогенности.

6.1. МЕТОД НЕЙТРОНОГРАФИИ

Для исследования структуры сталей и сопутствующего им цементита обычно используют рентгенографию и электронную микроскопию. Однако они имеют некоторые ограничения в силу своей природы. Так для использования электронной микроскопии требуется большая подготовительная работа по изготовлению образцов, пригодных для исследования. С помощью рентгенографии невозможно различить атомы – соседей по периодической таблице, тогда, как известно, что в состав стали входят именно соседние элементы типа железа, марганец, никель и пр. Вторым существенным недостатком оказывается малые амплитуды рассеяния рентгеновских лучей легких атомов типа водорода, углерода, кислорода и т.п., т.е. слабая чувствительность к ним, особенно на фоне тяжелых атомов.

В настоящее время существует и широко используется для исследования кристаллических структур материалов уникальный метод рассеяния тепловых нейтронов. При его использовании нет жестких тре-

бований по приготовлению образцов. Например, большая глубина проникновения нейтронов в материалы, т.е. глубина сканирования исследуемого материала, намного превышает возможности других методов, позволяя исследовать массивные образцы или даже готовые изделия. Благодаря особенностям рассеяния тепловых нейтронов на атомах, а именно, нерегулярности по периодической таблице величины сечения рассеяния нейтронов, легко различимы в решетке соседи по периодической таблице, такие как железо и важные легирующие металлы как никель, медь, титан, марганец и пр. Большие амплитуды рассеяния на легких элементах, т.е. высокая чувствительность к элементам типа водорода, углерода и азота, позволяют надежно выявить их места локализации и количество. С помощью нейтронографии одновременно измеряются средняя по объему деформация решетки и микронапряжения в пределах зерен, определяется кристаллографическая анизотропия деформаций, для многофазного материала определяются напряжения для каждой фазы, одновременно с внутренними напряжениями могут быть определены текстура материала, средние размеры когерентно рассеивающих областей и фазовый состав.

Все отмеченные достоинства метода рассеяния тепловых нейтронов, а также благодаря развитию экспериментальной базы нейтронных дифрактометров и значительному прогрессу в области компьютерного математического анализа, была достигнута возможность получения информации о кристаллической структуре и микроструктуре материалов, сравнимая или превосходящая по информативности традиционные методы. К сожалению, пока данный метод мало используется для изучения особенностей кристаллического состояния такого уникального материала, как цементит.

Нейтронографические исследования проводились на стационарном исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН г. Заречный). При измерениях использовался нейтронный дифрактометр Д7А, который располагается на горизонтальном канале реактора. Длина волны монохроматических нейтронов $\lambda = 1.529 \text{ \AA}$, разрешение дифрактометра составляло $\Delta d/d = 0.002$. Для получения такого разрешения наряду с жесткой коллимацией на данном приборе была выполнена 2-х кристальная система монохроматизации тепловых нейтронов. Принципиальная схема прибора приведена на рис.6.1.

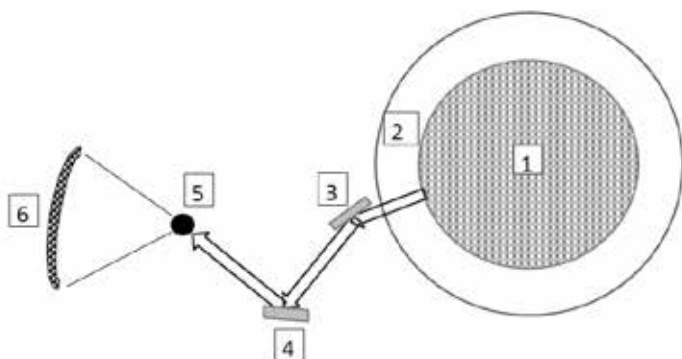


Рис.6.1. Схема нейтронного дифрактометра Д7а: 1- активная зона, 2- биологическая защита, 3-монохроматор из пиролитического графита, 4 – кристалл-монохроматор германия, 5 – исследуемый образец, 6- детектор тепловых нейтронов растрового типа.

Нейтроны, образованные в результате ядерной реакции в зоне атомного реактора (1), выводятся через алюминиевую трубу сквозь защиту реактора (2) на первый монохроматор (3). Для исключения прямого пучка нейтронов различных энергий, используется кристалл - монохроматор размером 60х60х6 мм из пиролитического графита (3) с отражающей плоскостью (002) мозаичностью 40' с углом отражения порядка 30 градусов. Выведенный таким образом нейтронный пучок падает на второй монохроматор (4), расположенный непосредственно в экспериментальном зале. Т.к. оптимальное разрешение достигается при больших углах рассеяния, где высокая плотность брэгговских пиков, то в качестве второго монохроматора был выбран монокристалл германия диаметром 62 мм, толщиной 10 мм, мозаичностью 17' и плоскостью отражения (333) с углом рассеяния нейтронов 90 градусов. Такая геометрия позволила вырезать из непрерывного спектра нейтроны с длиной волны $\lambda=1.529 \text{ \AA}$, достигнув углового разрешения $\Delta d/d=0.002$.

Для увеличения светосилы дифрактометра был разработан детектор тепловых нейтронов модульного типа (100 независимых сцинтилляционных счетчиков, расположенных через 0.3 градуса), позволяющий сбор информации в угловом интервале 30 градусов [1].

Уточнение структурных параметров было выполнено методом полно профильного анализа Ритвельда [2], т.к. в этом методе описывается профиль всей экспериментальной нейтронограммы. Метод

носит название «метод Ритвельда» по имени исследователя, который впервые применил подобный переход от интегральной к мгновенной интенсивности. Он ввел профильные параметры, выражающие угловую и hkl зависимость формы дифракционных линий от физических и инструментальных параметров. Предложенный Ритвельдом алгоритм послужил основой для создания большого числа компьютерных программ, в данной работе использовались программа «Fullprof» [3]. В ней теоретический профиль дифрактограмм, полученный размытием рефлексов с интегральными интенсивностями в угловом пространстве с учетом постоянных конкретного прибора (формы и полуширины линий), сравнивается с экспериментальным. При этом уточняются структурные параметры (координаты атомов; общий тепловой фактор; индивидуальные изотропные или анизотропные тепловые факторы и заселенности позиций) и профильные параметры (параметры полуширины линий; сдвиг дифрактограммы, как целого; параметры решетки; параметры асимметрии; фактор текстуры; масштабный коэффициент; параметр функции, описывающий профиль; коэффициенты фона). В качестве критерия качества уточнения используются факторы сходимости, или R-факторы четырех видов:

профильный -

$$R_p = (\sum |y_{ie} - ky_{it}|) / \sum y_{ie} \quad (6.1)$$

взвешенный профильный -

$$R_{wp} = ((\sum w_i (y_{ie} - ky_{it})^2) / \sum w_i y_{ie}^2)^{1/2} \quad (6.2)$$

брэгговский -

$$R_B = (\sum |I_{it} - cI_{kt}|) / \sum I_{ke} \quad (6.3)$$

и структурный

$$R_f = (\sum |F_{it} - cF_{kt}|) / \sum F_{ke} \quad (6.4)$$

где y_{ie} , y_{it} – экспериментальные и теоретические мгновенные интенсивности на каждом угле, I_{it} , I_{kt} – экспериментальные и теоретические интегральные интенсивности рефлексов; F_{it} , F_{kt} – экспериментальные и теоретические структурные амплитуды; k , c – масштабные множители; $w_i = 1/y_{ie}$ – весовые множители.

Угловое разрешения прибора описывали функцией в виде:

$$H_k^2 = U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W, \quad (6.5)$$

где Θ - угол рассеяния, H_k - полная ширина на половине максимума k -того брэгговского рефлекса.

Для подтверждения экспериментальных результатов также были выполнены нейтронные исследования с использованием времяпролетной (TOF) методики: - на нейтронном Фурье - дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), расположенном на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне (максимальное разрешение $\Delta d/d=0.0005$, одно из лучших в мире) [4].

6.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно существующим представлениям, цементит имеет орторомбическую решетку, в которой углерод занимает призматические позиции [5], а его состав остается близким к стехиометрическому во всем температурном интервале существования [6]. Для проверки этих результатов мы исследовали образцы цементита Fe_3C , полученные в разных условиях. Условия получения и маркировка исследованных образцов приведена в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

Условия получения и маркировка образцов

Номер образца	Состав образца	Способы получения и термообработка
№1	Fe_3C (У8)	1100°C, 10 мин. → 500°C, 2 мин. + 700 °C, 20 час
№2	Fe_3C (У15)	Экстрагированный порошок цементита
№3	Fe_3C+Fe	Цементит получен после деформации в шаровой мельнике
№4	$Fe+Fe_3C$	(0.84 вес. %C, 0.59 вес.%Mn) стали
№5	$Fe+Fe_3C$	(0.84 вес. %C, 0.59 вес.%Mn) стали

На рис. 6.2 приведена экспериментальная рентгенограмма образца цементита №1. Индексирование рентгенограммы показало, что симметрия кристаллической решетки образца цементита является ортором-

бической с пространственной группой $Pnma$. Профильный анализ в так называемой подпрограмме Math (учитываются только угловые положения рефлексов без использования координат атомов, форма и ширина рефлексов) показал, что, действительно, на рентгенограмме присутствуют лишь рефлексы, относящиеся к орторомбической решетке с пространственной группой $Pnma$, и что в объеме образца находятся хорошо кристаллизованные зерна цементита.

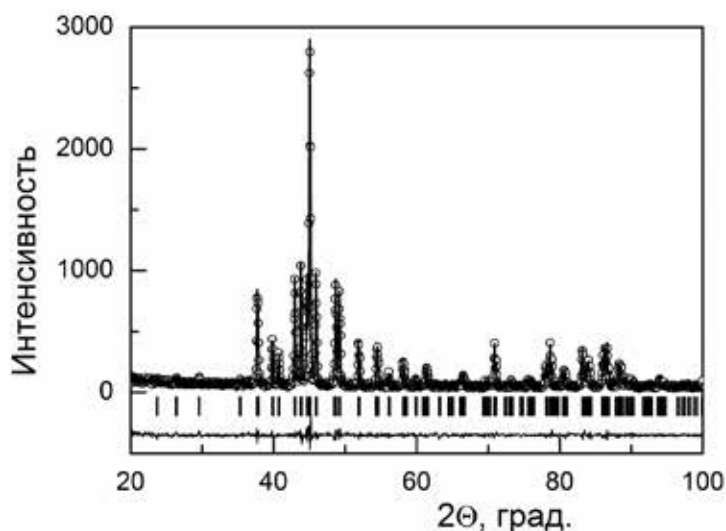


Рис. 6.2. Рентгенограмма Fe_3C (№1). Кружки – экспериментальные данные, огибающая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl .

Дальнейшее уточнение структурных параметров было выполнено с использованием дифракции тепловых нейтронов. Первое описание кристаллической структуры цементита было дано Lipson H. и Petch N.J. в 1940 году [7]. Более точные величины структурных параметров цементита из монокристаллических исследований даны в работе [5], которые мы использовали как начальные в анализе своих нейтронографических экспериментов. На рис. 6.3 приведена экспериментальная нейтронограмма цементита (кружки) образца №1, полученная на дифрактометре Д7а при комнатной температуре.

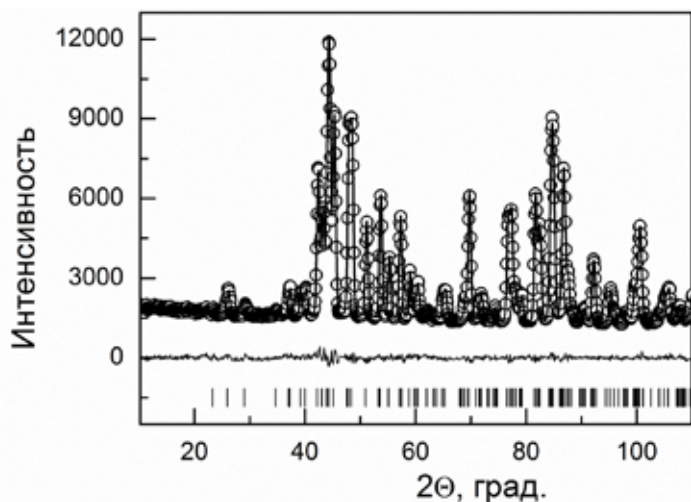


Рис.6.3. Нейтронограмма образца Fe_3C (№1). Круги – экспериментальные данные, огибающая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl.

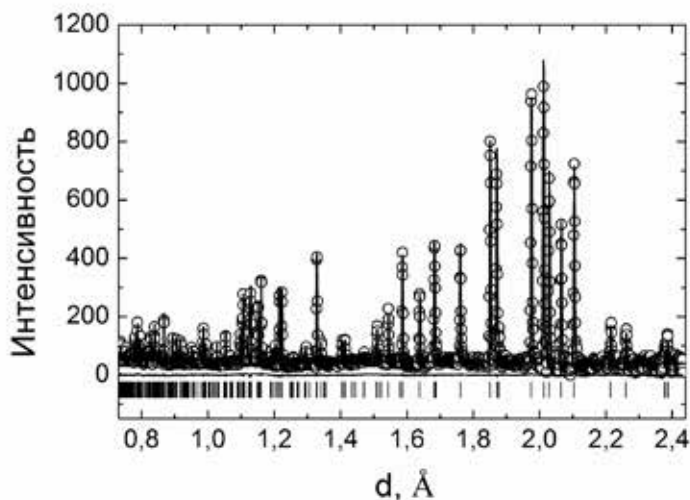


Рис.6.4. Нейтронограмма образца Fe_3C (№1), полученная времяпролетным методом. Круги – экспериментальные данные, огибающая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl.

Этот же образец был исследован методом времяпролетной (TOF) методики: - на нейтронном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) (рис.6.4).

На рис. 6.4 видно, что на нейтронограмме присутствуют лишь узкие, разделенные пики, что указывает на хорошо сформированную фазу цементита с орторомбической решеткой.

При анализе нейтронограмм мы варьировали параметры решетки, координаты атомов, заполнение позиций атомами углерода, фон, на последнем этапе использовали анизотропные тепловые параметры. На рис. 6.3, 6.4 видна хорошая сходимость экспериментальных данных (кружки) и расчетного профиля (огibaющая линия). Более наглядно согласие показывает разностная линия внизу рисунка. Подобным образом был изучен образец цементита №2, с использованием нейтронного дифрактометра Д7а. На рис.6.5 представлена нейтронограмма данного образца, также указывающая на хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом.

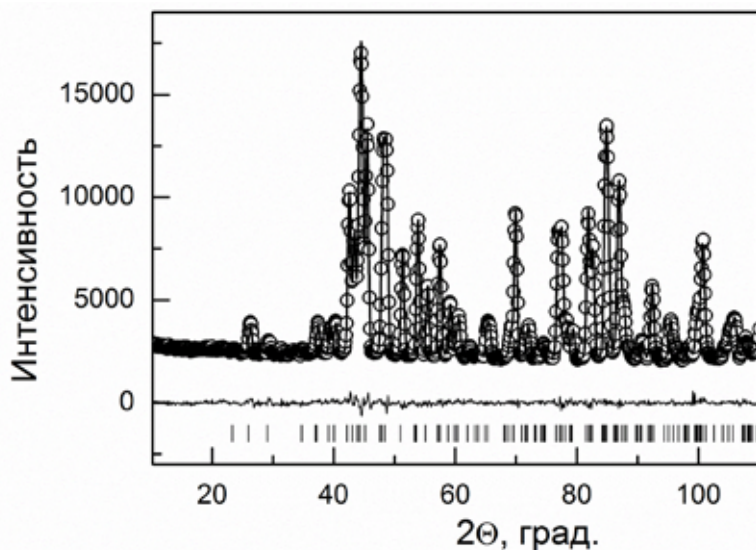


Рис.6.5. Нейтронограмма образца Fe_3C (№2). Кружки – экспериментальные данные, огibaющая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl.

Следующим, исследованным нами образцом, является образец №3. В отличие от предыдущих образцов он содержал некоторое количество ОЦК железа и анализ экспериментальной нейтронограммы был выполнен с двумя фазами: Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$ (рис.6.6).

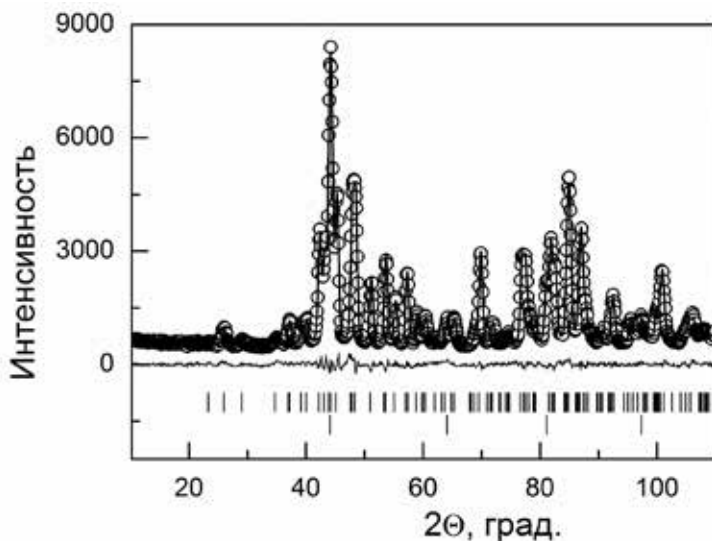


Рис.6.6. Нейтронограмма образца $\text{Fe}_3\text{C}+\text{Fe}$ (№3). Кружки — экспериментальные данные, огибающая линия — расчетный профиль, нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом, штрихи — угловые положения рефлексов hkl . верхние — Fe_3C , нижние — $\alpha\text{-Fe}$.

Экспериментальные структурные данные всех трех образцов приведены в таблице 6.1.

Анализ таблицы 6.1 показывает, что структурные параметры всех трех образцов близки друг другу. В литературе, в основном, при аттестации образцов цементита обычно указывают величины параметров решетки. Так, например, в работе [8] $a = 5.076 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 6.757 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 4.514 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для Fe_3C . Объем элементарной ячейки Fe_3C $V = 154.8 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$. В работе [9] $a = 5.085 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 6.748 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 4.522 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для Fe_3C . Объем элементарной ячейки Fe_3C $V = 155.2 \pm 0.1 \text{ \AA}^3$. Таким образом, наши данные (таблица 1) хорошо согласуются с литературными значениями.

Таблица 6.1.

Структурные параметры трех образцов цементита Fe_3C (пространственная группа $Pnma$, атомы железа находятся в общей позиции $8d$ (x, y, z) и частной $-4a$ ($x, 0.25, z$), атомы углерода в частной $-4a$ ($x, 0.25, z$)). a, b, c, V – параметры и объем решетки, n – заполнение позиций, β_{ij} – анизотропные тепловые факторы, $R_p, R_{wp}, R_B, R_F, \chi^2$ – факторы сходимости [3].

	№1		№2		№3	
$a, \text{\AA}$	5.0864 (2)		5.0868 (2)		5.0877 (4)	
$b, \text{\AA}$	6.7457 (2)		6.7466 (2)		6.7522 (4)	
$c, \text{\AA}$	4.5267 (2)		4.5266 (2)		4.5246 (3)	
$V, \text{\AA}^3$	155.32 (1)		155.34 (1)		155.43 (2)	
Fe(4c) x y 0.25 z 0.8387 (5) n 1	0.0372 (3) 1	$\beta_{11}=0.0036(8)$ $\beta_{22}=0.0044(4)$ $\beta_{33}=0.0055(7)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=-0.0005(3)$ $\beta_{23}=0$	0.0371 (2) 0.25 0.8386 (4) 1	$\beta_{11}=0.0009(7)$ $\beta_{22}=0.0042(4)$ $\beta_{33}=0.0038(7)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=-0.0004(3)$ $\beta_{23}=0$	0.0384 (4) 0.25 0.8379 (7) 1	$\beta_{11}=0.0042(9)$ $\beta_{22}=0.0042(6)$ $\beta_{33}=0.0099(9)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=-0.0020(9)$ $\beta_{23}=0$
Fe(8d) x y 0.0668(2) z 0.3363(3) n 2	0.1798(2) 0.0668(2) 0.3363(3) 2	$\beta_{11}=0.0060(5)$ $\beta_{22}=0.0044(2)$ $\beta_{33}=0.0079(6)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=0.0018(5)$ $\beta_{23}=0$	0.1794(2) 0.0669(2) 0.3358(3) 2	$\beta_{11}=0.0041(5)$ $\beta_{22}=0.0033(2)$ $\beta_{33}=0.0050(6)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=0.0013(5)$ $\beta_{23}=0$	0.1783(3) 0.0666(2) 0.3354(4) 2	$\beta_{11}=0.0036(8)$ $\beta_{22}=0.0045(4)$ $\beta_{33}=0.0088(9)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=-0.0004(5)$ $\beta_{23}=0$
C(4c) x y 0.25 z 0.4417 (4) n 0.946(4)	0.8760 (4) 0.25 0.4417 (4) 0.946(4)	$\beta_{11}=0.0020(7)$ $\beta_{22}=0.0056(6)$ $\beta_{33}=0.0100(9)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=0.0016(7)$ $\beta_{23}=0$	0.8770 (4) 0.25 0.4413 (4) 0.947 (3)	$\beta_{11}=0.0014(7)$ $\beta_{22}=0.0047(6)$ $\beta_{33}=0.0020(9)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=0.0008(7)$ $\beta_{23}=0$	0.8755 (7) 0.25 0.4415 (7) 0.941(3)	$\beta_{11}=0.0061(9)$ $\beta_{22}=0.0036(9)$ $\beta_{33}=0.0063(12)$ $\beta_{12}=0$ $\beta_{13}=0.0006(7)$ $\beta_{23}=0$
R_p	2.15		1.95		3.62	
R_{wp}	2.84		2.58		4.70	
R_B	2.36		1.97		2.63	
R_F	1.90		2.61		2.08	
χ^2	2.27		2.70		2.83	
$a, \text{\AA}$ (α -Fe) R_B R_F					2.8689(2) 4.62 3.70	

Наиболее интересная ситуация когда цементит находится в контакте с железом (двухфазное состояние), как часто требуется для промышленности. Мы исследовали структурное состояние углеродистой (0.84 вес. %C, 0.59 вес. %Mn) стали (образец № 4), методом нейтронной дифракции *in-situ* в интервале температур от комнатной до 800°C. На рис.6.7 представлена экспериментальная нейтронограмма образца №3 при комнатной температуре.

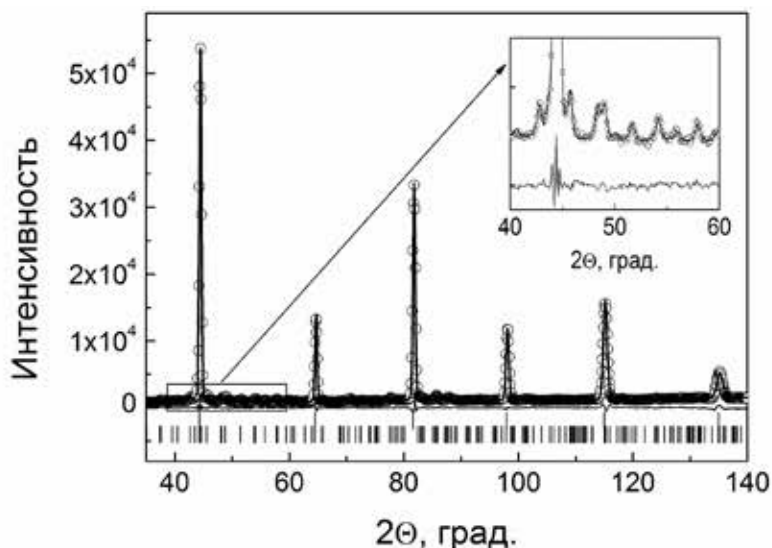


Рис.6.7. Нейтронограмма образца Fe+Fe₃C (№4). Кружки — экспериментальные данные, огибающая линия — расчетный профиль, нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом, штрихи — угловые положения рефлексов hkl . верхние - α -Fe, нижние - Fe₃C.

На рис.6.7 видно, что наряду с рефлексами фазы α -Fe наблюдаются рефлексы цементита, поэтому обработку нейтронограммы мы выполняли в двухфазной модели. Первые прикидки в 2-х фазной модели показали неплохое соответствие, но обнаружили превышение экспериментальных интенсивностей 1-х пиков α -Fe над расчетом. Возможной причиной могло быть дополнительное магнитное рассеяние, т.к. α -Fe является ферромагнетиком. Введение в расчет магнитного рассеяния более разумно, но наталкивается на определенные трудности. Дело в том, что амплитуда магнитного рассеяния нейтронов имеет, подобно

рентгеновской амплитуде, форм - факторную угловую зависимость и, таким образом, возникают линейные связи между величиной магнитного момента и тепловым фактором Брэгга-Вильямса. Тем не менее, прямой расчет дал величину магнитного момента на атом Fe $\sim 2.3 \pm 0.1 \mu_B$, что хорошо согласуется с данными нейтронографических исследований $2.22 \mu_B$ [10]. Именно такой расчет с учетом магнитного рассеяния представлен на рис.6.7 (положения магнитных рефлексов совпадает с положением кристаллических) на котором наблюдается хорошее согласие между расчетом и экспериментом, на что указывает разностная линия. Экспериментальные данные приведены в таблице 6.2.

Такой же анализ мы выполнили для другого образца №5, изготовленного из общего массивного материала, уточненные структурные параметры которого также получены методом нейтронной дифракции (таблица 6.2).

Таблица 6.2.

Структурные параметры образца №4 углеродистой эвтектоидной стали при комнатной температуре. Кристаллическая структура железа – объемно-центрированная кубическая (ОЦК). Структура цементита Fe_3C – орторомбическая (пространственная группа $Pnma$). Атомы железа находятся в общей позиции $8d(x, y, z)$ и частной позиции $-4a(x, 0.25, z)$. Атомы углерода - в частной $-4a(x, 0.25, z)$. a, b, c – параметры и объем решетки, n – заполнение позиций, B – тепловые факторы, R_p, R_{wp}, χ^2 – факторы сходимости.

	№4	№5
$a, \text{\AA}$	5.081(1)	5.083(1)
$b, \text{\AA}$	6.753(1)	6.753(2)
$c, \text{\AA}$	4.524(1)	4.524(1)
$V, \text{\AA}^3$	155.23(6)	155.28(6)
Fe(4c) x	0.032(2)	0.037(2)
y	0.25	0.25
z	0.841(6)	0.827(6)
n	1	1
Fe(8d) x	0.182(2)	0.179(2)
y	0.066(2)	0.067(2)
z	0.336(3)	0.336(4)
n	2	2
C(4c) x	0.886(5)	0.886(8)
y	0.25	0.25
z	0.449(5)	0.451(6)
n	0.95(3)	0.92(3)

Окончание таблицы 6.2		
$B, \text{\AA}^2$	1.8(3)	1.4(2)
R_p	5.2	5.41
R_{wp}	7.03	7.35
χ^2	1.96	2.520
$a, \text{\AA} (\alpha\text{-Fe})$	2.86888 (7)	2.86803 (7)
$B, \text{\AA}^2$	0.38(2)	0.27(2)
$\mu, \mu\text{B}$	2.2	2.2
$\%Fe_3C$ (массовый)	14(1)	14(2)

Таблица показывает хорошее согласие структурных данных для объема цементита, находящегося внутри массивного образца железа, со структурными данными для образцов Fe_3C №1 и №2, извлеченных из сталей У8 и У15, и синтезированных механохимическим методом №3. Также близки концентрации углерода в цементите для всех образцов, т.е. наблюдается небольшое отклонение от стехиометрии.

Для изучения поведения системы $Fe+Fe_3C$ при повышении температуры мы выполнили высокотемпературные нейтронографические исследования образца №4. Он был помещен в ванадиевый контейнер внутрь высокотемпературной камеры, объем которой был вакуумирован и находился под постоянной откачкой. На рис.6.8 показана нейтронограмма данного образца при температуре 798 К.

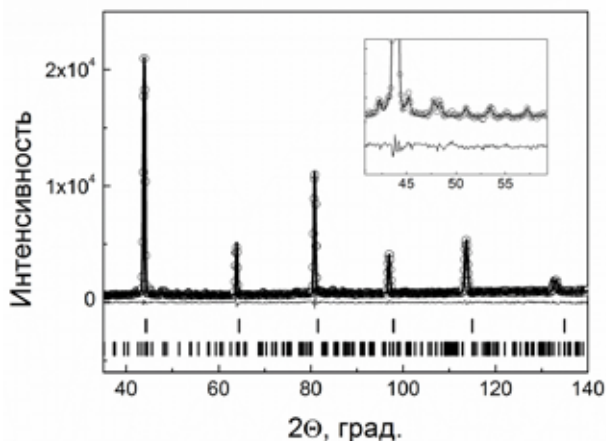


Рис.6.8. Нейтронограмма соединения $Fe+Fe_3C$ при температуре 798 К. Кружки – экспериментальные данные, огibaющая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl ; верхние - $\alpha\text{-Fe}$ (магнитные и кристаллические), нижние - Fe_3C .

Видно, что с повышением температуры вид нейтронограммы не меняется: наблюдаются большие рефлекссы ОЦК железа и между ними рефлекссы цементита (ср. рис.6.8 и 6.7).

Для лучшего понимания процессов, происходящих в ОЦК Fe с повышением температуры, на рис.6.9 представлено изменение рефлекса (310) при нагревании.

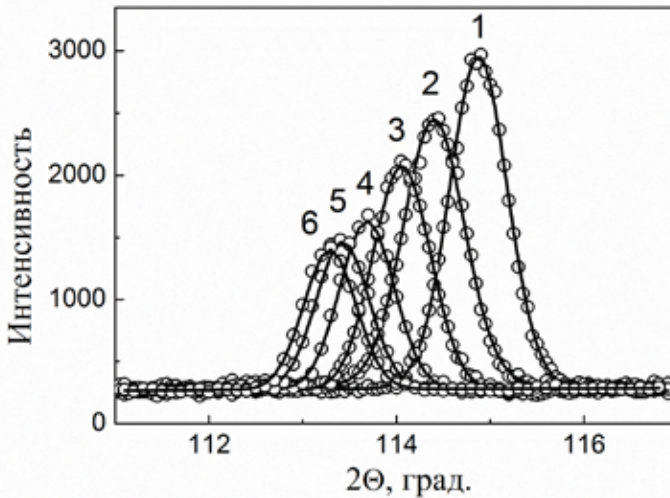


Рис.6.9. Рефлекс (310) ОЦК железа при температурах 290 К, 423 К, 573 К, 798 К, 873 К и 923 К (кривые 1-6).

Видно, что с повышением температуры угловое положение рефлекса смещается в ближние углы, а его интенсивность уменьшается. Это обычные процессы при нагреве; расширение ячейки (растет параметр решетки) и увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов (ослабление интенсивности).

Соответственно, такие же процессы наблюдаются и в цементите, т.е. растет объем ячейки, увеличиваются тепловые колебания атомов. При обработке нейтронограмм мы, как описано выше, варьировали параметры решетки, координаты атомов, заполнение позиций атомами углерода, тепловой фактор в изотропном приближении и интенсивность фона для каждой температуры. Экспериментальные параметры кристаллических фаз ОЦК железа и цементита при повышении температур приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3.

Структурные параметры образца № 4 при нагревании. a , b , c , V – параметры и объем решетки, n – заполнение позиций, B – тепловые факторы, R_p , R_{wp} , χ^2 – факторы сходимости.

T, K	291	423	597	798	873	923
a , Å	5.081(1)	5.091(1)	5.099(1)	5.122(1)	5.132(1)	5.136(1)
b , Å	6.753(1)	6.765(2)	6.778(2)	6.813(2)	6.821(2)	6.829(2)
c , Å	4.524(1)	4.530(1)	4.538(1)	4.557(1)	4.563(1)	4.568(1)
V , Å ³	155.23(6)	156.00(8)	156.85(8)	158.99(8)	159.74(8)	160.20(8)
Fe(4c) x	0.032(2)	0.037(2)	0.030(2)	0.028(2)	0.028(2)	0.032(3)
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.841(6)	0.820(6)	0.823(6)	0.837(6)	0.845(6)	0.854(6)
n	1	1	1	1	1	1
Fe(8d) x	0.182(2)	0.177(2)	0.176(2)	0.182(2)	0.187(2)	0.183(2)
y	0.066(2)	0.067(2)	0.064(2)	0.068(2)	0.067(2)	0.064(2)
z	0.336(3)	0.347(2)	0.350(2)	0.342(2)	0.340(4)	0.341(4)
n	2	2	2	2	2	2
C(4c) x	0.886(5)	0.875(8)	0.873(8)	0.886(8)	0.883(8)	0.893(8)
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.449(5)	0.448(6)	0.449(6)	0.445(6)	0.449(6)	0.455(6)
n	0.95(3)	0.80(2)	0.75(4)	0.67(2)	0.58(3)	0.60(4)
B , Å ²	1.1(3)	1.2(2)	1.4(3)	1.7(3)	1.8(3)	1.9(3)
R_p	5.2	5.54	5.80	3.6	3.4	30.88.47
R_{wp}	7.03	7.40	7.59	4.77	4.68	4.49
χ^2	1.96	2.23	2.03	2.31	2.60	2.57
a , Å	2.86888 (7)	2.87547 (9)	2.8804(1)	2.89255(9)	2.89677(9)	2.89913 (10)
(α -Fe)	0.38(2)	0.60(2)	0.57(2)	1.08(2)	1.32(2)	1.48(2)
B , Å ²	2.2	1.98	1.91	1.76	1.32	0.80
μ , μ B						
%Fe ₃ C (массовый)	14(1)	13(2)	15(2)	16(2)	14(2)	14(2)

При достижении температуры 973 К (рис.6.10) картина рассеяния нейтронов изменилась: на нейтронограмме наблюдается уже другой набор дифракционных линий.

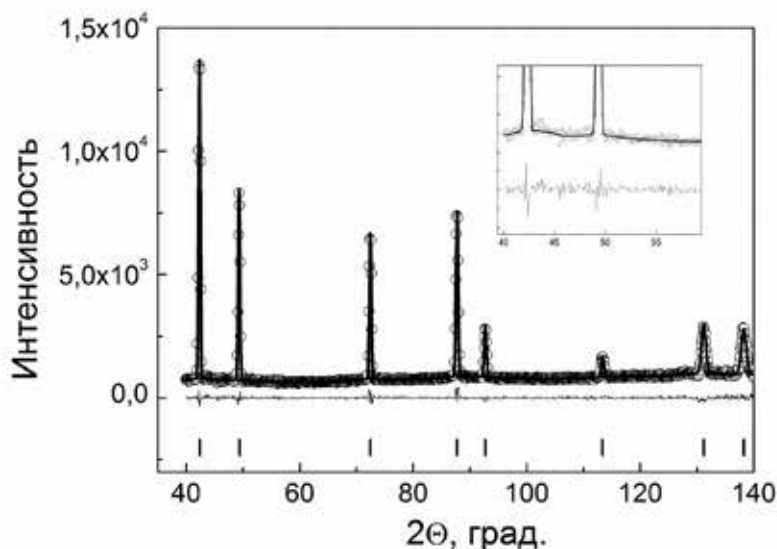


Рис.6.10. Нейтронограмма образца №4 при температуре 973 К.
Кружки – экспериментальные данные, огibaющая линия – расчетный профиль, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи – угловые положения рефлексов hkl - γ -Fe.

Индицирование нейтронограммы показало, что присутствующие на ней рефлексы принадлежат ГЦК структуре железа. Других рефлексов на нейтронограмме нет, т.е. в объеме образца отсутствует фаза цементита (ср. вставки на рис. 6.7, 6.8 и 6.9). Таким образом, в достаточно узком температурном интервале образец из двухфазного ($Fe+Fe_3C$) стал однофазным с гранецентрированной структурой. При дальнейшем росте температуры наблюдается лишь ГЦК фаза с увеличивающимся объемом ячейки. Для того, чтобы проследить за изменениями, происходящими в области фазового перехода мы выполнили эксперименты с маленьким шагом по температуре в узком угловом интервале 30 градусов за малое время порядка 3 минут. На рис.6.11 показаны нейтронограммы образца от 973 К до 893 К.

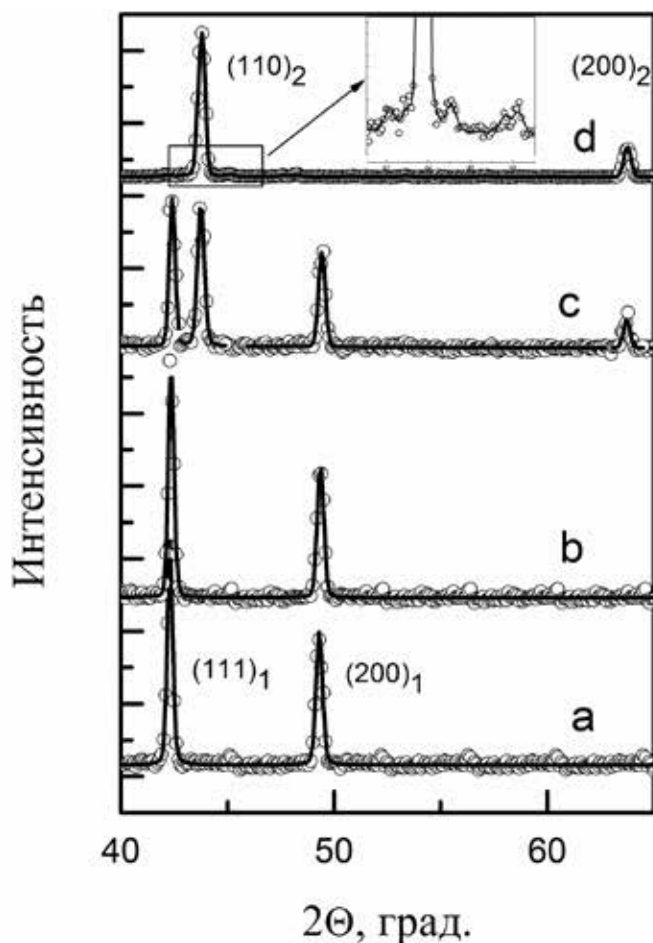


Рис.6.11. Фрагменты нейтронограмм образца №4 при охлаждении. Температуры: (a) – 973 К, (b) – 903 К, (c) – 893 К. (d) – $T = 893$ К, но после выдержки при этой температуре в течение 30 минут. Индексы 1 и 2 относятся к ГЦК и ОЦК решеткам, соответственно.

Видно, что наблюдается обратный фазовый переход из ГЦК в ОЦК структуру в интервале температур 903 К – 893 К, т.е. существует гистерезис. Структурный переход осуществляется через 2-х фазное состояние ГЦК+ОЦК (рис.6.11 с, нейтронограмма при 893 К). Хотя вполне возможно существование в какой-то момент и трех фаз одновременно

(ГЦК + ОЦК + цементит), т.к. при выдержке на температуре 893 К в течение 30 минут на нейтронограмме уже наблюдаются рефлексy цементита (вставка над рис.6.11d).

Также были сняты полные нейтронограммы при охлаждении образца №4, уточненные экспериментальные параметры приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4.

Структурные параметры образца № 4 при охлаждении с высокой температуры. a , b , c , V – параметры и объем решетки, n – заполнение позиций, B – тепловые факторы, R_p , R_{wp} , χ^2 – факторы сходимости.

T, K	893	798	598	290
a , Å	5.131(2)	5.127(1)	5.110 (2)	5.0860 (9)
b , Å	6.830(3)	6.809(2)	6.789 (2)	6.756 (1)
c , Å	4.564(2)	4.559(1)	4.547 (2)	4.5239 (8)
V , Å ³	159.92(9)	159.14(6)	157.75 (5)	155.45 (5)
Fe(4c) x	0.029(2)	0.036(2)	0.046 (2)	0.034 (2)
y	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.848(7)	0.847(6)	0.834 (5)	0.836 (5)
n	1	1	1	1
Fe(8d) x	0.176(3)	0.182(2)	0.186(2)	0.179(2)
y	0.066(3)	0.069(2)	0.065(2)	0.067(2)
z	0.338(5)	0.337(2)	0.345(5)	0.341(3)
n	2	2	2	2
C(4c) x	0.881(8)	0.888(8)	0.888 (8)	0.883 (4)
y	0.25	0.25	0.25	0.25
z	0.449(9)	0.446(6)	0.451 (7)	0.451 (4)
n	0.64(5)	0.72(2)	0.83(3)	0.92(3)
B , Å ²	1.8(3)	1.75(21)	1.5(2)	1.1(2)
R_p	4.25	3.24	4.018	3.38
R_{wp}	5.64	4.34	5.44	4.72
χ^2	2.03	2.73	2.51	4.64
a , Å (α -Fe)	2.89746(9)	2.89306(8)	2.88509(9)	2.86892(6)
B , Å ²	1.39(3)	1.11(2)	0.75(2)	0.29(2)
μ , μB	1.32	1.76	1.96	2.2
%Fe ₃ C (массовый)	13(2)	15(2)	14(2)	15(2)

Как уже было выше отмечено рефлексy цементита исчезают при структурном переходе из ОЦК в ГЦК (рис.6.10) и, наоборот, возникают при обратном превращении ГЦК в ОЦК (рис.6.11). Что же в этом

случае происходит с углеродом? Анализ результатов эксперимента показывает (Таблицы 6.3-6.4), что объем цементита до фазового перехода сохраняется. При переходе в ГЦК он растворяется, но при охлаждении в ОЦК вновь возникает в количестве равном исходному. Это указывает на то, что углерод во всем температурном интервале остается внутри образца. Опишем процедуру уточнения структурных параметров более подробно. Так отметим факт, что полученный фактор сходимости для нейтронограммы ГЦК фазы без учета углерода составляет порядка 7%. Это значение достаточно неплохое, но значительно выше, чем для ОЦК фазы, для которой он составляет 1-3%, что указывает на присутствие в рассеянии нейтронов дополнительного фактора. Современные компьютерные программы позволяют из порошковых данных восстанавливать распределение атомов в ячейке, т.е. строить карту ядерной плотности, расчетную и экспериментальную. Их разность дает картину возможных мест в решетке, где присутствует дополнительная плотность. На рис.6.12 показана разностная Фурье-карта плотности атомов в ячейке нашего образца в ГЦК структуре при температуре 973 К.

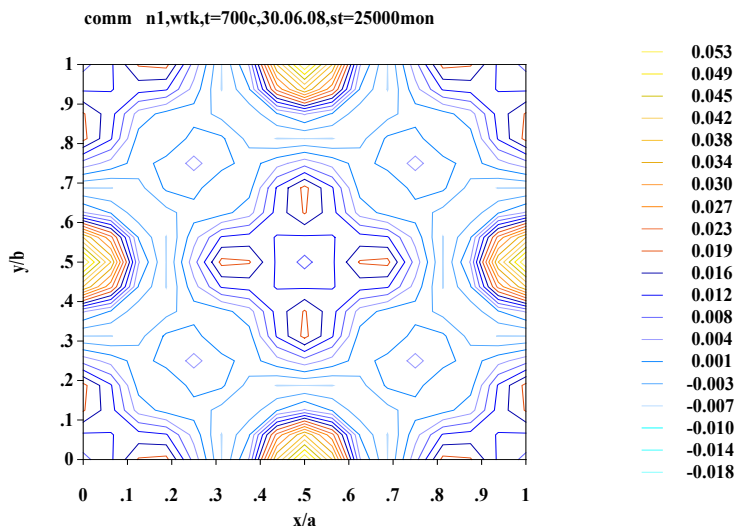


Рис.6.12. Разностная карта ядерной плотности ГЦК фазы при $T=973$ К.
Проекция на плоскость (001).

На рисунке видно, что наблюдается дополнительная положительная ядерная плотность в узлах решетки (0,5, 0, 0). Таким образом, в этих узлах ячейки находится источник дополнительного рассеяния нейтронов. Но при первом расчете мы не учитывали рассеяние на атомах углерода, т.к. не знали места его локализации. Используя полученный результат (рис.6.12) мы связали дополнительное рассеяние с атомами углерода, которые расположились в междоузлиях ГЦК решетки железа. Для этого мы при расчете ввели частичное заполнение узлов ГЦК решетки типа (0,5, 0, 0) атомами углерода и варьировали его количество. Фактор сходимости уменьшился с 7% до 2.85%. При этом уточненная концентрация углерода в этих узлах соответствует формуле $\text{FeC}_{0.048}$. Пересчет на исходную концентрацию цементита показывает, что это соответствует фазовому составу 86%Fe + 14% Fe_3C , что соответствует экспериментальному определению при низких температурах. Т.е. мы можем говорить о сохранении количества углерода в объеме образца во всем исследованном температурном интервале. Но нас интересует не только сохранение углерода, но что происходит с ним в объеме образца с температурой.

Начнем рассмотрение строения решетки цементита при комнатной температуре. Согласно существующим представлениям, как указано выше и как показали наши эксперименты при комнатной температуре, см. выше, цементит имеет орторомбическую решетку, в которой углерод занимает призматические позиции [8]. Кристаллическая решетка цементита показана на рис.6.13.

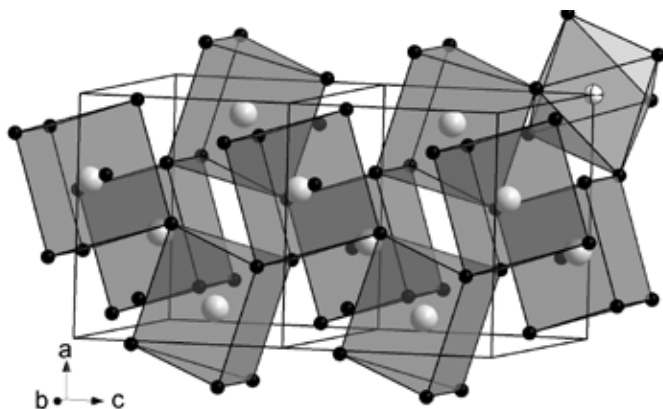


Рис. 6.13. Кристаллическая структура Fe_3C : Черные маленькие круги – атомы железа, большие серые – углерода, серый перечеркнутый - вакансия.

На рис. 6.14 показана треугольная призма и октаэдр из атомов железа, образующих структуру цемента.

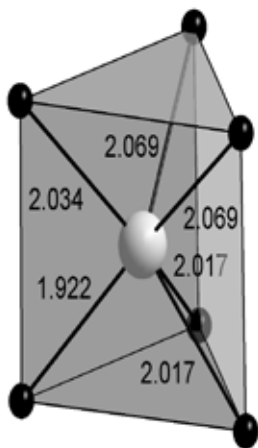


Рис.6.14 а. Треугольная призма из атомов железа, центрированная углеродом.

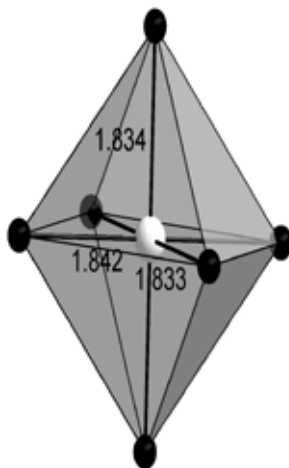


Рис.6.14 б. Октаэдрическая вакансия.

На рисунке показаны межатомные расстояния Fe-C и V-Fe (V – вакансия), рассчитанные с использованием экспериментальных параметров. Отметим, что при анализе нейтронограмм было выявлено, что атомы углерода заполняют треугольные призмы, но не наблюдаются в октаэдрах. Это согласуется с межатомными расстояниями. Так теоретический радиус железа составляет 1.27 \AA , а углерода – 0.77 \AA , т.е. расстояние LFe-C должно составлять $LFe-C = 1.27 + 0.77 = 2.04 \text{ \AA}$. Оно близко к среднему экспериментальному расстоянию $LFe-C = 2.02 \text{ \AA}$ в треугольных призмах цемента (рис.6.14 а). В тоже время расстояние от центра октаэдра до атомов железа получилось всего 1.835 \AA (рис.6.14 б) и, соответственно, трудно ожидать заполнения данных вакансий атомами углерода, что и показал эксперимент.

Таким образом, выполненные нейтронографические эксперименты подтвердили, что орторомбическая решетка цемента состоит из развернутых относительно друг друга треугольных призм атомов же-

леза, центрированных атомами углерода. Призмы связаны в жесткий каркас через общие вершинные атомы железа (рис.6.13). Имеющиеся в структуре октаэдрические междоузлия вакантны.

Как отмечено выше, наиболее интересные явления наблюдаются в цементите, связанном с ОЦК железом, при повышении температуры. На рис.6.15 приведены зависимости параметров и объема решетки цементита от температуры измерения, построенные по уточненным экспериментальным данным, численные значения которых приведены в таблицах 6.3 и 6.4.

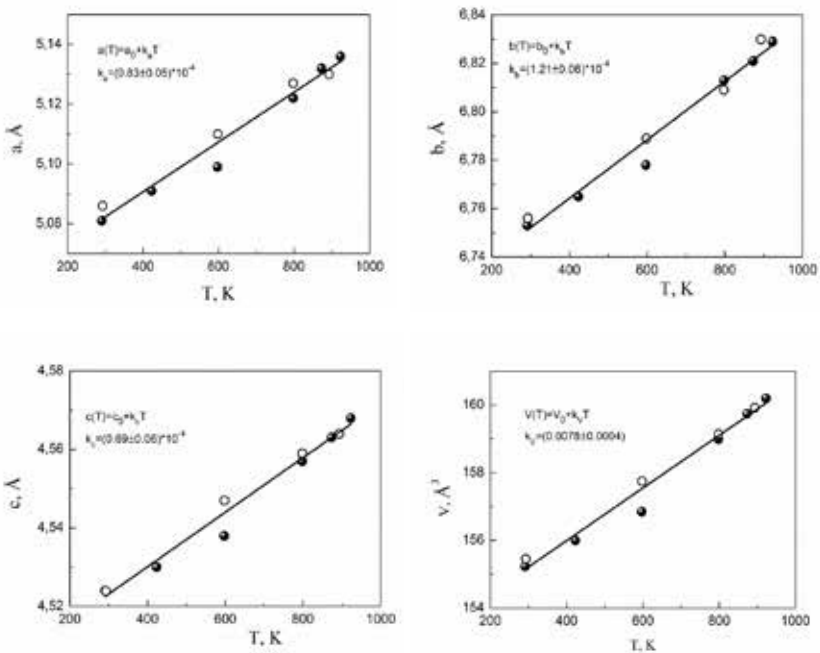


Рис.6.15. Температурные зависимости параметров и объема решетки цементита Fe_3C . Темные кружки – нагрев, светлые – охлаждение.

Видно, что параметры решетки увеличиваются с ростом температуры, пока цементит не растворяется в железе при структурном переходе выше 923 К. Из-за наблюдаемого гистерезиса цементит

формируется при более низкой температуре 893 К. Но значения параметров решетки при охлаждении хорошо ложатся на температурную зависимость при нагреве. Методом МНК мы из температурных зависимостей параметров получили соответствующие коэффициенты расширения. Отметим, что расширение решетки цемента с температурой анизотропно, максимальное расширение наблюдается вдоль оси b , для которой коэффициент термического расширения равен $k_b = (1.21 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$, тогда как для осей a и c значения коэффициентов равны $k_a = (0.83 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$ и $k_c = (0.69 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$, соответственно. Анизотропия расширения связана с небольшими разворотами треугольных призм CFe_3 в объеме ячейки. Для примера на рис. 6.16 приведены проекции на плоскость ac .

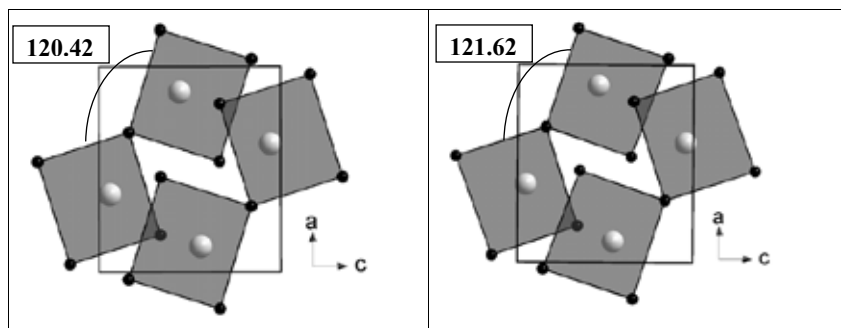


Рис. 6.16. Проекция на плоскость ac : $T=290$ К (слева) и $T=923$ К (справа).

Важным параметром остается концентрация углерода в образце и в решетке цемента, в частности. Выше мы отметили два факта, во-первых, углерод при комнатной температуре содержится в решетке цемента, но в доступных для его размещения узлах наблюдается $\sim 5\%$ вакансий, во-вторых, после структурного перехода в ГЦК решетку и растворения фазы цемента весь исходный углерод сохраняется в междоузлиях. Обработка экспериментальных нейтронограмм дала неожиданный результат, концентрация углерода в решетке уменьшается с повышением температуры. На рис. 6.17 показана температурная зависимость концентрации углерода в треугольных призмах.

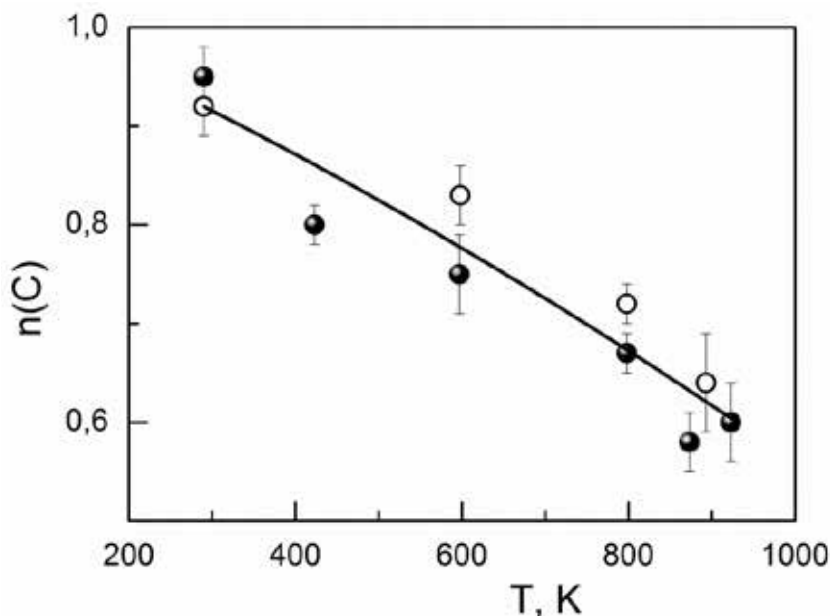


Рис.6.17. Концентрация углерода в цементите от температуры. Закрытые кружки — нагрев, открытые — охлаждение.

На рис.6.17 видно, что с увеличением температуры концентрация углерода в цементите уменьшается. Более того, мы наблюдаем, что при обратном переходе из ГЦК фазы в двухфазное состояние образуется цементит с пониженным содержанием углерода, но мере охлаждения образца концентрация углерода в решетке цементита увеличивается, возвращаясь к исходной концентрации при комнатной температуре. Т.е. процессы, происходящие в структуре цементита полностью обратимы при изменении температуры. Напомним, что результаты исследования высокотемпературной ГЦК фазы показали сохранение в ее объеме всего исходного углерода. Следовательно, и при промежуточных температурах углерод не выходит из образца, но это означает, что он переходит из объема цементита в объем ОЦК железа. Для подтверждения этого факта на рис.6.18 приведены температурные зависимости приведенного на атом объема ячейки ОЦК и ГЦК железа.

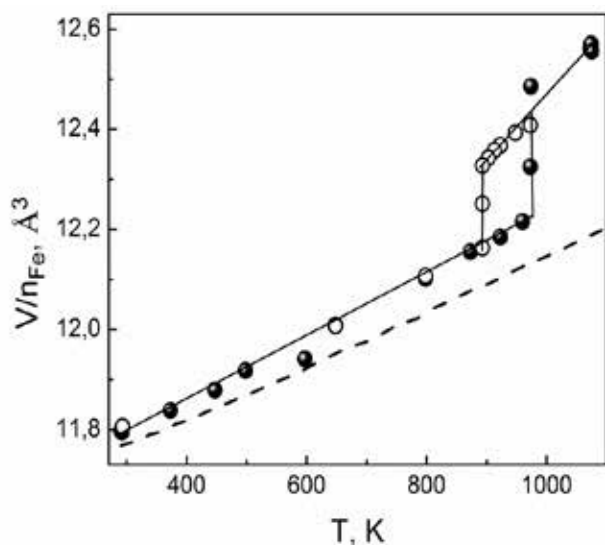


Рис. 6.18. Зависимость приведенного на один атом железа объема решетки в образце Fe+Fe₃C от температуры (черные закрытые кружки - нагрев, открытые – охлаждение). Штрихпунктирная линия – данные для чистого железа из работы [12].

На рис.6.18 показаны все экспериментальные данные величины параметра от температуры, полученные из анализа полных нейтронограмм, так и по определению параметра решетки по отдельным рефлексам с более мелким шагом по температуре. Вначале отметим наличие гистерезиса при прямом и обратном структурном превращении. Но что более важно, это различный наклон в изменении объема с температурой для чистого железа и железа в исследованном нами двухфазном образце. Хорошо известен факт возрастания объема решетки железа при внедрении в нее углерода. Таким образом, мы объясняем более высокий коэффициент теплового расширения железа в нашем образце по сравнению с чистым железом переходом части атомов углерода из объема цементита. Этот факт согласуется с нашими результатами по понижению концентрации углерода в решетке цементита и сохранении общего количества углерода во всем объеме исследуемого образца даже после структурного перехода в ГЦК решетку.

Наши результаты подтверждают гипотезу [12], согласно которой цементит не является химическим соединением, а должен скорее рассматриваться как твердый раствор углерода в решетке железа. Тра-

диционные представления об узкой области гомогенности цементита основаны на результатах измерения температурной зависимости параметров решетки и косвенных данных, полученных на закаленных образцах. В тоже время, результаты работ показывают, что такие данные не могут адекватно описывать состояние цементита при высоких температурах. Однако накопившиеся в последнее время факты [13-16], свидетельствуют, что концентрация углерода в решетке цементита существенно зависит от способа его получения и изменяется при отжиге закаленного состояния. В [17-19] установлено, что в процессе интенсивной пластической деформации концентрация углерода в цементите может значительно понизиться (до 16 ат %), при сохранении его орторомбической структуры. При этом покидающий цементит углерод сегрегирует на дефектах структуры феррита.

Теоретическое исследование цементита с использованием первопринципных методов расчета [20-22] показало, что заполнение углеродом призматических позиций в каркасе из атомов Fe является энергетически более выгодным. Показано, что электронная структура слабо зависит от типа позиций углеродных атомов и мало меняется при отклонении от стехиометрии. Этот результат также подтверждает гипотезу, согласно которой цементит не является химическим соединением.

Выводы

Выполнены исследования особенностей кристаллической структуры цементита Fe_3C_x полученного при различных условиях синтеза, методом нейтронографии, в том числе *in-situ* эксперименты в широком интервале температур. Анализ соотношений размеров существующих в решетке узлов в виде треугольных призм, октаэдров и радиуса углерода подтвердил, что атомы углерода заполняют лишь треугольные призмы. Также показано, что существует нестехиометрия по углероду во всех исследованных образцах при комнатной температуре. Высокотемпературные исследования обнаружили, что в двухфазной смеси ОЦК железа и цементита с повышением температуры наблюдается переход части углерода из объема цементита в объем железа. С ростом температуры нестехиометрия цементита по углероду увеличивается, т.е. решетка цементита сохраняет устойчивость при образовании вакансий в углеродной подрешетке. Этот процесс обратим по температуре. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что цементит следует рассматривать как фазу внедрения Fe_3C_x с широкой областью гомогенности.

Работа выполнена с использованием УНУ “НМК ИФМ” в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Поток”, № 01201463334).

Глава 7. ОРИЕНТАЦИОННАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ АУСТЕНИТОМ И ТОНКОПЛАСТИНЧАТЫМ ПЕРЛИТОМ

*Л.Е. Карькина, И.Г. Кабанова, И.Л. Яковлева
ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
lidiya.karkina@imp.uran.ru*

Вопрос о существовании кристаллографической ориентационной связи между аустенидом, продуктами его распада, образующимися в процессе частичного изотермического превращения, и мартенситом, образующимся при последующем охлаждении, обсуждается в литературе давно. Но из-за сложности получения достоверных экспериментальных данных этот вопрос до настоящего времени остаётся дискуссионным. В заэвтектоидных сталях в процессе изотермического распада аустенита образуются избыточные видманштеттовы карбиды (ВК) и перлит. В эвтектоидных углеродистых сталях изотермическое превращение приводит к образованию пластинчатого перлита. Известно, что в пластинчатом перлите существует ориентационная связь между его структурными составляющими (ферритом и цементитом). Если перлитное превращение осуществлялось при относительно высоких температурах (700-650°С), то чаще всего между ферритом и цементитом реализуются ориентационные соотношения (о.с.) Питча-Петча [1, 2]:

$$[100]_{\text{ц}} \parallel \sim [3\bar{1}1]_{\text{ф}}; [010]_{\text{ц}} \parallel \sim [131]_{\text{ф}}; [001]_{\text{ц}} \parallel [\bar{2}\bar{1}5]_{\text{ф}} \quad (7.1)$$

При более низких температурах превращения преимущественно реализуются о.с. Багаряцкого [3]:

$$[100]_{\text{ц}} \parallel [0\bar{1}1]_{\text{ф}}; [010] \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{ф}}; [001]_{\text{ц}} \parallel [211]_{\text{ф}} \quad (7.2)$$

В монографии Курдюмова и др [4] отмечается, что рядом авторов более точным анализом обнаружено отклонение от о.с. (7.2) (с учетом поворота вокруг $[010]_{\text{ц}} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{ф}}$ на 3,6°), при котором экспериментально наблюдается параллельность $(101)_{\text{ц}} \parallel \sim \{112\}_{\text{ф}}$. Это отвечает полученным рентгенографическим методом о.с. Исайчева [5]:

$$(103)_{\text{ц}} \parallel (101)_{\text{ф}}; [010]_{\text{ц}} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{ф}}; [\bar{3}01]_{\text{ц}} \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{\text{ф}} \quad (7.3)$$

К настоящему времени известны экспериментальные данные о существовании между аустенитом и ВК о.с. Джойса [6, 7], Питча [8], Сливика [9], Томсона и Ховелла – [10, 11]. В высокоуглеродистых сталях с содержанием марганца 4-12% между избыточными ВК и аустенитом установлены о.с. Питча [8]:

$$[100]_{\text{ВК}} \parallel \sim [5 \bar{5} 4]_{\text{А}}; [010]_{\text{ВК}} \parallel [110]_{\text{А}}; [001]_{\text{ВК}} \parallel \sim [\bar{2} 25]_{\text{А}} \quad (7.4)$$

В стали Fe -1,09%С – 2,38%Mn между видманштеттовыми карбидами и аустенитом обнаружены следующие о.с. [10]:

$$[100]_{\text{ВК}} \parallel \sim [181]_{\text{А}}; [010]_{\text{ВК}} \parallel [10 \bar{1}]_{\text{А}}; [001]_{\text{ВК}} \parallel \sim [\bar{4} 1 \bar{4}]_{\text{А}} \quad (7.5)$$

Два типа экспериментально установленных соотношений между аустенитом и цементитом – о.с. Питча (4) и о.с. Томпсона (7.5), имеющие различный вид записи по отношению к осям ВК [100] и [001], характеризуются, тем не менее, одинаковыми свойствами. Из кристаллографического анализа [10,11] следует, что кроме параллельности плотноупакованных направлений $[010]_{\text{ВК}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{А}}$ им отвечает также (хотя и не очень строго, с отклонением $\sim 1,17^\circ$) параллельность плотноупакованных плоскостей: $\{103\}_{\text{ВК}} \sim \{111\}_{\text{А}}$. Поскольку отклонение в $\sim 1,17^\circ$ практически невозможно различить экспериментально, авторы [10,11] справедливо отмечают, что оба эти соотношения могут быть записаны в единой форме:

$$\{103\}_{\text{ВК}} \parallel \{111\}_{\text{А}}, \langle 010 \rangle_{\text{ВК}} \parallel \langle 10 \bar{1} \rangle_{\text{А}}, \langle 30 \bar{1} \rangle_{\text{ВК}} \parallel \langle \bar{1} 2 \bar{1} \rangle_{\text{А}} \quad (7.6)$$

В [12, 13] проведено электронно-микроскопическое исследование кристаллографической связи структурных составляющих (аустенита, видманштеттовых карбидов ВК и мартенсита) в высокоуглеродистой стали 150Г4 после изотермического превращения. Анализ показал, что между аустенитом и ВК наблюдаются ориентационные соотношения, близкие к известным о.с. Питча (4), а между аустенитом и мартенситом – близкие к о.с. К-3. Экспериментально установлена ориентационная связь между ВК и мартенситом, которая является следствием кристаллографической связи между аустенитом и ВК и между аустенитом и мартенситом. Обнаружено, что наблюдаемые экспериментально ориентационные соотношения между ВК и мартенситом близки к о.с. Багаряцкого (2), которые предложены для описания кристаллографической связи между структурными составляющими перлита. Реализация такого варианта о.с. была объяснена с учетом кристаллографических особенностей структуры межфазных границ ВК/аустенит, вблизи которых преимущественно образуется мартенсит при охлаждении.

Более сложным является вопрос о существовании о.с. между аустенитом и структурными составляющими перлита. В литературе неоднократно подчеркивалось, что перлит, а точнее его структурные составляющие феррит и цементит не имеют явной кристаллографической связи с аустенитом [4]. В то же время, в заэвтектидных марганцевых сталях с перлитной структурой и ВК наблюдали восстановление исходного аустенитного зерна, как по форме, так и по ориентации [14]. В работе [15] взаимная ориентация аустенита и ферритной составляющей перлита была определена электронно-микроскопическим методом. В ряде случаев обнаружены о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и ферритной составляющей перлита. В [14] определяли о.с. между ферритом и аустенитом рентгеноструктурным методом. Показано, что положение полюсов $\langle 110 \rangle$ феррита связано с кристаллографическими осями аустенита. Определить точный вид о.с. между ними не удалось, однако отмечалась тенденция к параллельности плотноупакованных плоскостей и направлений двух фаз. Было высказано предположение [14], что само наличие о.с. Багряцкого между ферритом и цементитом, включающее параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений цементита и феррита в перлите, служит признаком о.с. между структурными составляющими перлита и аустенитом.

В главе 7 представлены результаты электронно-микроскопического анализа ориентационной связи между исходным аустенитом и тонкопластинчатым перлитом, составляющие которого (феррит и цементит) связаны между собой о.с. Багряцкого (7.2). При исследовании о.с. между ферритом и аустенитом анализировали параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений двух фаз, предполагая возможность выполнения о.с. Курдюмова-Закса или близких к ним других известных о.с. между аустенитом и мартенситом.

7.1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах заэвтектидной углеродистой стали 120Г4, содержащей (мас.%) 1.2 С, 4.3 Мн, 0.20 Si, 0.07 Cr, 0.06 Ni, 0.01 Р, 0.032 S. Образцы нагревали до 1150°C и выдерживали в течение 10 мин для получения однородного аустенитного состояния. Размер аустенитного зерна 1-2 мм. После окончания выдержки образцы переносили в нагретую до температуры 550°C печь на 15 мин для осуществления частичного изотермического распада, а затем закаливали в воде. Анализ ориентации аустенитного зерна проводили с использованием рентгеновского микроанализатора INKACRYSTAL.

Тонкую структуру стали 120Г4 изучали электронно-микроскопическим методом с использованием микроскопа JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований изготавливали по стандартным методикам.

При исследовании стали оказалось невозможным получение микродифракций от трёх фаз на одной электронограмме, поскольку между остаточным аустенитом и перлитом при охлаждении всегда образуется мартенсит (рис. 7.1). Это вносило несколько большую экспериментальную ошибку, чем принято при определении о.с. (например, между аустенитом и мартенситом). Микродифракции, полученные от аустенитной области и от одной из ближайших к аустениту перлитных колоний (отстоящих от аустенита не более чем на 3–4 мкм в пределах одного зерна аустенита), индифферировали при одном и том же угле наклона гониометра. Для анализа выбирались только те перлитные колонии, которые не были ориентационно связаны с видманштеттовыми карбидами. Изучали ориентационную связь трёх фаз: аустенита, феррита и цементита (две последние – составляющие перлита). Поскольку кристаллографическая связь между составляющими перлита хорошо известна, анализ о.с. проводили в координатах либо феррита, либо цементита (составляющих перлита). Ориентационные соотношения двух фаз, связанных фазовым превращением, обычно (и это кажется логичным) рассматривают и анализируют в координатах исходной фазы. В данном случае, однако, выбор координат не имеет принципиального значения, поскольку чисто геометрически рассмотрения этих соотношений в координатах двух различных фаз эквивалентны между собой.

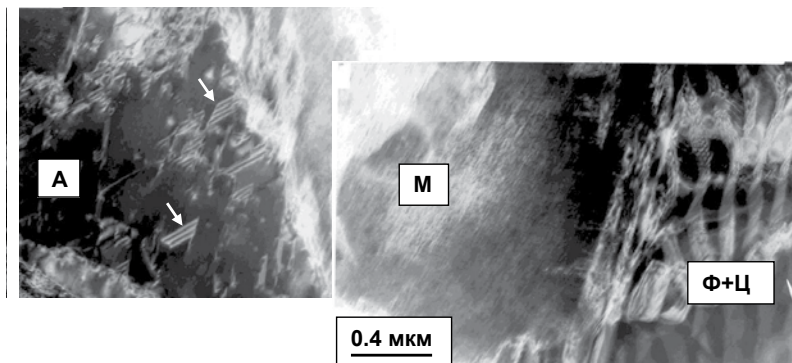


Рис. 7.1. Светлопольное изображение фрагмента микроструктуры стали 120Г4, содержащей аустенит (А), мартенсит (М) и перлит, который состоит из чередующихся пластин феррита и цементита (Ф+Ц). Стрелками показаны двойники в аустените.

На полученных микродифракциях находили совпадающие направления. Параллельные оси зон и лежащие в них параллельные направления давали экспериментальную кристаллографическую связь между тремя фазами. При построении совместных стереографических проекций для всех изученных фрагментов вычислялись матрицы перехода от лабораторной системы координат, определенной для каждого фрагмента, к главным осям цементита или феррита.

7.2. АНАЛИЗ ОРИЕНТАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ

В соответствии с диаграммой состояния в заэвтектоидной стали 120Г4 в процессе частичного изотермического распада при $T=550^{\circ}\text{C}$ происходит образование перлита. В результате при комнатной температуре в структуре стали присутствуют перлит и аустенит, часто разделенные участками мартенсита. При анализе о.с. между перлитными составляющими и аустенитом мы, прежде всего, находили фрагменты сохранившегося непревращенного аустенита. Экспериментально было показано [15], что перлитные колонии начинают зарождаться вблизи границ зерен аустенита и на других дефектах внутри аустенитного зерна. Можно считать, что в изучаемом нами многофазном материале сохранившийся аустенит скорее всего относится к наименее дефектным областям исходного аустенитного зерна, расположенным вдали от границ зерен.

Поскольку между остаточным аустенитом и перлитом при охлаждении часто образуется мартенсит (рис.7.1), оказалось невозможным получить микродифракции от рядом расположенных фаз аустенита и структурных составляющих перлита. Существование мартенсита между интересующими нас фазовыми составляющими вносит большую экспериментальную ошибку, чем обычно наблюдаемая ($\sim 5-6^{\circ}$) при определении ориентационной связи, например между аустенитом и мартенситом. На рис.7.2 представлена одна из стереографических проекций (для отражений $\{100\}_A$), полученная при съемке микро-рентгеновским методом с области в пределах одного исходного зерна аустенита. Хорошо видно, что имеется одна основная ориентация и две другие, более слабые. Основной набор полюсов $\{100\}$ относится к отражениям от исходного аустенитного зерна, второй набор полюсов $\{100\}$ дв относится к объему материала, занимаемому двойниками по плоскостям (111). Полюсы $\{100\}$ и $\{100\}^{дв}$ соединены сплошными

линиями на рис.7.2. Третий набор полюсов (соединены штриховой линией на рис.7.2) можно отнести к небольшому объему внутри исходного зерна, ориентация которого близка к вторично двойникованному аустениту. Таким образом, можно считать, что при электронно-микроскопическом исследовании в большинстве изученных нами случаев перлитные колонии были расположены внутри аустенита одной ориентировки. Достаточная устойчивость полученных результатов при определении ориентационных соотношений между аустенитом и структурными составляющими перлита может свидетельствовать о надежности использованной методики исследования.

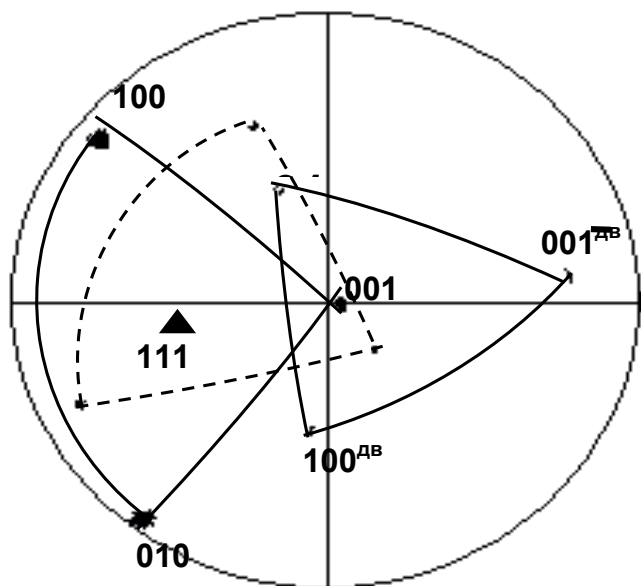


Рис.7.2. Стереографическая проекция, полученная от фрагмента образца в пределах одного зерна исходного аустенита и ее индигирование для полюсов $\{100\}$ аустенита

Для 18 фрагментов проведен детальный анализ ориентационной связи между исходным аустенитом и тонкопластинчатым перлитом, составляющие которого (феррит и цементит) связаны между собой о.с. Багаряцкого (7.2).

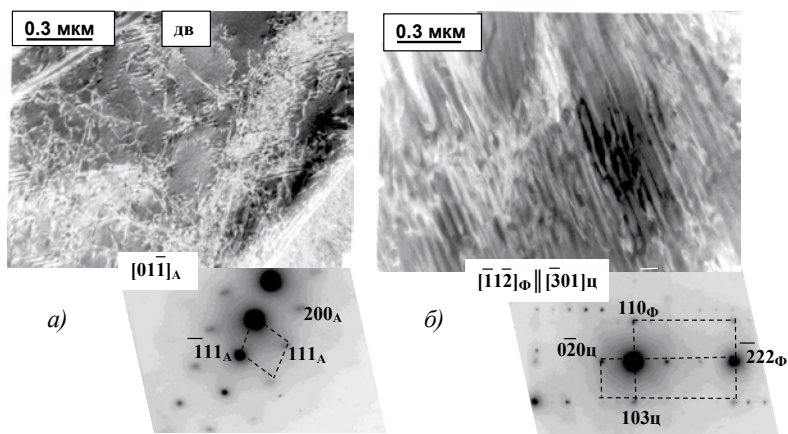


Рис.7.3. Светлопольные изображения и электронограммы, полученные при одном наклоне гониометра, для аустенита (*a*) и перлита (*б*).

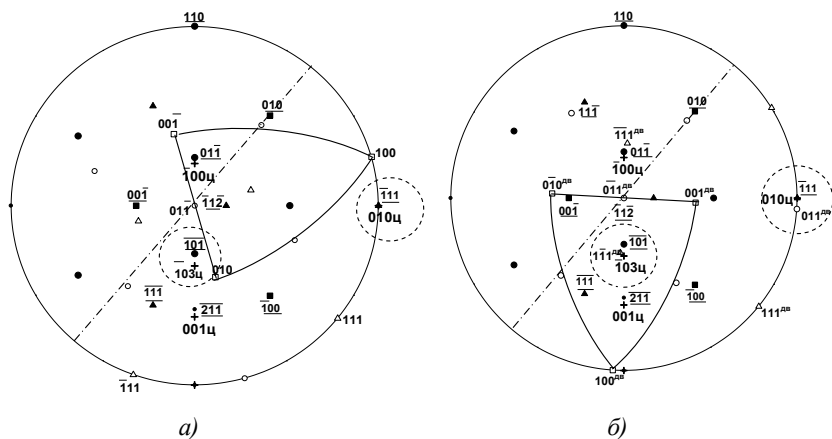


Рис.7.4. Совместные стереографические проекции трех фаз.

(а) – стереографическая проекция, отвечающая рис. 7.4. В центре оси зон $[01\bar{1}]_A \parallel [\bar{1}1\bar{2}]_B \parallel [\bar{3}01]_C$;

(б) – то же с заменой кристалла аустенита на двойниковый по плоскости (111). Обозначения: □, Δ, ○, – полюсы hkl аустенита, ■, ▲, • – полюсы hkl феррита, + – полюсы цемента.

Штрихпунктирной линией обозначен след плоскости двойникования

На рис. 7.3, 7.4 представлены результаты определения о.с. между аустенитом и фазовыми составляющими тонкопластинчатого перлита для одного из 18 изученных фрагментов. На рис. 7.3 *а, б* даны светлопольные изображения микрофрагментов аустенита и перлита. На рис. 7.3 *в, г* показаны соответственно электронограмма аустенита и совместная электронограмма феррита и цементита, полученные при одном наклоне оси гониометра для близко расположенных фрагментов аустенита и перлита. После проведенного индицирования этих электронограмм была определена параллельность осей зон и полюсов плоскостей, соответственно: $[01\bar{1}]_A \parallel [\bar{1}1\bar{2}]_F \parallel [\bar{3}01]_C$; $(511)_A \parallel (\bar{1}11)_F \parallel (010)_C$. На рис. 7.4 *а* построены совместные стереографические проекции трех фаз (аустенита, феррита и цементита). В центр стереографических проекций помещены полюсы, отвечающие параллельным осям зон $[\bar{1}01]_A \parallel [\bar{1}1\bar{2}]_F \parallel [\bar{3}01]_C$, определенным из электронограмм, рис. 7.3. Ось ОХ выбиралась параллельной совпадающим полюсам плоскостей $(511)_A \parallel (\bar{1}11)_F \parallel (010)_C$ на этих же электронограммах. Совпадающие полюсы плоскостей $(511)_A \parallel (\bar{1}11)_F \parallel (010)_C$ расположены на окружности стереографической проекции, а их радиус-векторы параллельны соответствующим векторам обратной решетки на электронограммах (рис. 7.3). Видно, что полюсы цементита $[\bar{1}00]_C$, $[010]_C$, $[001]_C$ близки к полюсам феррита $[01\bar{1}]_F$, $[\bar{1}11]_F$, $[\bar{2}1\bar{1}]_F$ соответственно, что свидетельствует о выполнении о.с. Багаряцкого. Закрытыми пунктирными линиями на рис. 7.4 *а* отмечены также достаточно хорошо совпадающие полюсы феррита и цементита, входящие в о.с. Исайчева (7.3). В нашем случае: $[010]_C \parallel [\bar{1}11]_F$; $(\bar{1}03)_C \parallel (101)_F$. Для выявления о.с. между аустенитом и ферритом на рис. 7.4 *а* нанесены все полюсы этих фаз, относящиеся к плотноупакованным плоскостям и направлениям. Хорошо видно, что на рис. 7.4 *а* нет параллельности между какими-либо парами указанных полюсов, что свидетельствовало бы о выполнении о.с. Курдюмова-Закса. Отсутствует также близость между полюсами плотноупакованных плоскостей и направлений аустенита и цементита, входящих в о.с. (7.6).

Видимое отсутствие о.с. между исходным аустенитом и ферритом еще не означает отсутствие кристаллографической связи между этими фазами. Возможно существование опосредованных ориентационных соотношений, которые являются следствием кристаллографической связи между аустенитом и ферритом с другой структурной составляющей. Электронно-микроскопически мы наблюдали в микроструктуре аустенита высокую плотность тонких двойников (рис. 7.1, 7.3 *а*). Мы предполагаем, что микродвойники

аустенита являются такой структурной составляющей, которые в рассматриваемом случае могут играть существенную роль при изотермическом образовании перлита. В рамках проведенного экспериментального исследования невозможно выявить детали кинетики такого превращения, однако оказалось возможным выявить роль двойникования в реализации о.с. между аустенитом и структурными составляющими перлита.

При анализе экспериментальных результатов мы полагали, что подстройка решеток феррита и цемента происходит по отношению не к исходному аустенитному зерну, а к одному из фрагментов с двойниковой ориентацией. Для этого вычислялись положения двойниковых полюсов по отношению к исходному аустениту (для четырех возможных двойников $\{111\}$), и строилась совместная с ферритом и цементитом стереографическая проекция для того варианта двойника, который давал о.с. Курдюмова-Закса. Нарис. 7.4б представлены о.с. между (111) -двойником аустенита и структурными составляющими перлита. Хорошо видна параллельность плотноупакованных направлений $[010]_{\text{ц}} \parallel [\bar{1}11]_{\text{ф}} \parallel [011]_{\text{дв}_A}$ и плоскостей $(\bar{1}03)_{\text{ц}} \parallel (101)_{\text{ф}} \parallel (1\bar{1}1)_{\text{дв}_A}$ всех трех фаз. Это означает выполнение для двойникового аустенита с ферритом о.с. Курдюмова-Закса, а с цементитом – о.с. (7.6). Таким образом, для представленного фрагмента (рис. 7.3) с учетом подстройки структурных составляющих перлита к одному из двойников аустенита существует кристаллографическая связь между тремя фазами.

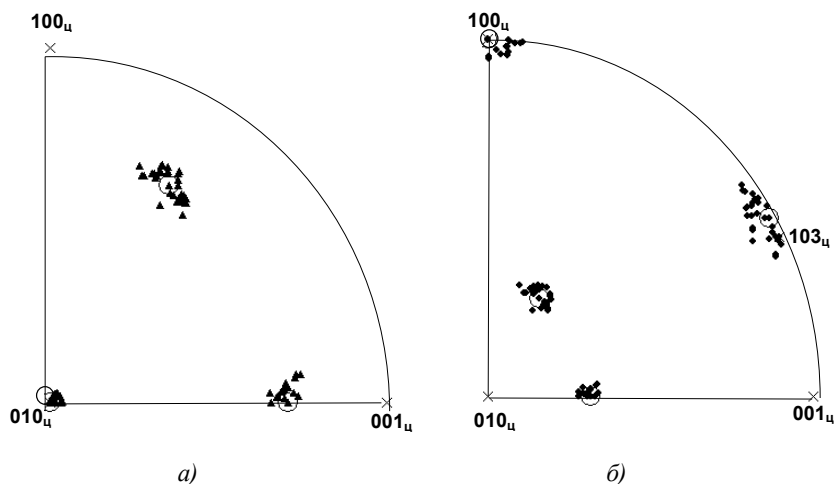


Рис. 7.5. Распределение экспериментальных полюсов плотноупакованных направлений (а) и плоскостей (б) феррита в стереографическом квадранте цемента.

Различные экспериментальные наблюдения, полученные от 18 изученных фрагментов, сводились в стандартный стереографический квадрант цементита. При построении сводных данных каждая из стереографических проекций от отдельного фрагмента поворачивалась таким образом, чтобы центр проекции совпадал с направлением $[010]_{\text{ц}}$, а ось ОХ – с направлением $[001]_{\text{ц}}$. На рис. 7.5 *а* представлено распределение полюсов плотноупакованных плоскостей и направлений феррита, на рис. 7.5 *б* – плотноупакованных плоскостей и направлений для исходного и двойникового аустенита, демонстрирующие экспериментально определенную кристаллографическую связь между тремя фазами. Крестами на всех проекциях рис. 7.5 *а*, 7.5 *б* отмечены основные полюсы цементита, отвечающие трём осевым направлениям и двум плотноупакованным плоскостям $\{103\}$; заштрихованными треугольниками – полюсы направлений феррита $\langle 111 \rangle_{\text{ф}}$ и плоскостей аустенита (двойника аустенита) $\{111\}_{\text{А}}$; заштрихованными кружками – полюсы плоскостей $\{110\}_{\text{ф}}$ и направлений $\langle 110 \rangle_{\text{А}}$.

На рис. 7.5 *а* большими незаштрихованными кружками отмечено положение полюсов феррита $\{110\}_{\text{ф}}$ и $\langle 111 \rangle_{\text{ф}}$, рассчитанное для о.с. Багаряцкого (7.2). Для выбранной группы наблюдений (18 фрагментов) параллельность плотноупакованных направлений цементита и феррита определяется с большой степенью достоверности: экспериментальные отклонения от рассчитанных положений полюсов составляют в среднем ~ 2 градуса. Отклонения плотноупакованных плоскостей феррита от расчетных значений несколько больше – ~ 4 градуса. В обоих случаях наблюдаемые отклонения не превышают экспериментальной погрешности 5° . На рис. 7.5 *б* видно, что отклонение экспериментальных полюсов плотноупакованных плоскостей феррита от полюса плотноупакованной плоскости $\{103\}_{\text{ц}}$ цементита несколько больше (до 7 градусов). Таким образом, для изученных фрагментов хорошо выполняются о.с. Багаряцкого (7.2) и несколько хуже – о.с. Исайчева (7.3).

На рис. 7.6 *а-в* представлены результаты анализа о.с. между аустенитом и цементитом и между аустенитом и ферритом для всех изученных фрагментов. Заштрихованными кружками (рис. 7.6 *а*), треугольниками (рис. 7.6 *б*) и квадратами (рис. 7.6 *в*) показано положение экспериментально найденных полюсов аустенита $\langle 110 \rangle_{\text{А}}$, $\{111\}_{\text{А}}$, $\langle 100 \rangle_{\text{А}}$, соответственно. Большими незаштрихованными ромбами (\diamond) показано положение тех же полюсов аустенита рассчитанных в соответствии с о.с. (7.6) между аустенитом и цементитом и о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и ферритом. На рис. 7.6 *а* видно, что лишь \sim третья часть всех экспериментальных полюсов $\langle 110 \rangle_{\text{А}}$ группируется вблизи расчетных положений. Еще более слабо выражена такая группировка для полюсов

$\{111\}_A, <100>_A$ (рис.7.6 б, в). Заметные области сгущения полюсов не наблюдаются не только вблизи рассчитанных теоретически полюсов (для о.с.Курдюмова-Закса), но и вблизи каких-либо других. Таким образом, распределение экспериментальных полюсов не выявляет кристаллографической связи между исходным аустенитом и структурными составляющими перлита, отвечающей о.с. (7.6) и о.с. Курдюмова-Закса.

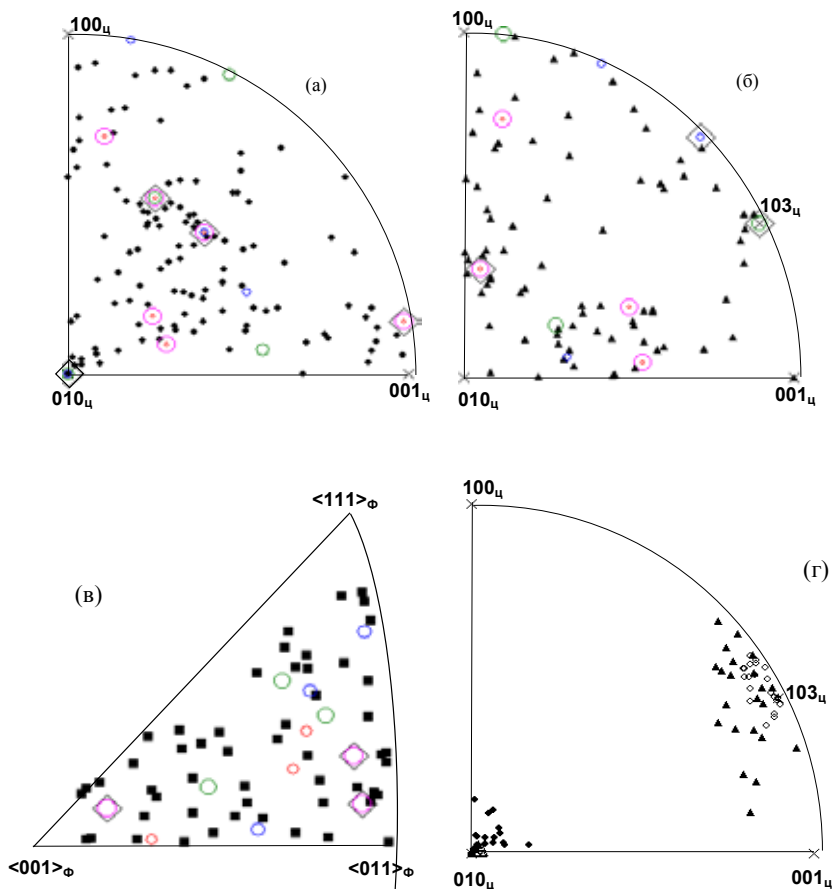


Рис.7.6. Распределение экспериментальных полюсов аустенита $<110>$ (а), $\{111\}$ (б) и $<100>$ (в) в стереографическом квадранте цемента. (г) – полюсы плотноупакованных плоскостей и лежащих в них плотноупакованных направлений двойникового аустенита

Чтобы проверить наши предположения о роли микродвойникования в формировании кристаллографической связи между аустенитом и перлитом, на всех рисунках (7.6 а-в) окружностями 4-х различных размеров нанесены рассчитанные положения соответствующих полюсов ($\langle 110 \rangle_{\Lambda}$, $\{111\}_{\Lambda}$, $\langle 100 \rangle_{\Lambda}$) для всех вариантов плоскостей двойникования $\{111\}$ аустенита. Видно, что большая часть экспериментальных точек группируется вблизи теоретически рассчитанных полюсов двойникованного аустенита, плотность экспериментальных полюсов пропорциональна плотности теоретических.

На рис.7.6 з в стереографическом квадранте цементита от каждого из изученных фрагментов нанесены по две пары полюсов (включающие плотноупакованную плоскость и лежащее в ней плотноупакованное направление от двойникованного аустенита и феррита), которые дают наименьшие углы отклонения от соответствующих полюсов цементита $[010]_{\Pi}$ и $\{103\}_{\Pi}$. Как видно на рис. 7.6 з, полюсы двойникованного аустенита достаточно хорошо группируются вблизи соответствующих полюсов цементита, хотя и хуже, чем для феррита, а между двойникованным аустенитом и ферритом с такой же экспериментальной погрешностью выполняются о.с. Курдюмова-Закса. Таким образом, для большинства экспериментально изученных фрагментов между тремя фазами, включающими вместо аустенита его двойниковый вариант, выполняются следующие соотношения:

$$[010]_{\Pi} \parallel \langle 111 \rangle_{\Phi} \parallel \langle 110 \rangle_{\Lambda}^{\text{дв}}; \{103\}_{\Pi} \parallel \{110\}_{\Phi} \parallel \{111\}_{\Lambda}^{\text{дв}} \quad (7.7)$$

Таким образом, для всех экспериментально исследованных случаев удалось выявить кристаллографическую ориентационную связь (7.7) между плотноупакованными направлениями и плоскостями трех фаз – структурных составляющих перлита и одним из двойниковых вариантов аустенита. Такая параллельность обеспечивает близкое расположение атомов указанных фаз. В частности, она была получена нами экспериментально в [14] при определении совместных (для трёх фаз) о.с. между аустенитом, ВК и мартенситом. Отметим, что в отдельных случаях (7 вариантов из 18) несколько лучшие соотношения (ближе к о.с. Курдюмова-Закса) между двойникованным аустенитом и ферритом перлита наблюдались для пар плотноупакованных плоскостей и направлений, не входящих в о.с. (7.7).

Проведенные в настоящей работе электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о высокой плотности микродвойников и

дефектов упаковки, которые наблюдаются в пределах микрофрагментов с остаточным аустенитом (рис. 7.1, 7.3). Рентгенографическое исследование также показало наличие достаточно высокой плотности двойников в аустените (рис. 7.2). Эти результаты означают, что энергия ДУ в аустените достаточно низкая, так что вероятность образования микродвойников высока. Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает [18, 19], что значения энергии ДУ в аустенитных Fe-Cr-Ni сталях изменяются в пределах 10-100 мДж/м², а в малолегированных сталях не превосходят значения ~ 30 мДж/м². Таким образом, эти сплавы относятся к числу материалов с низким значением энергии ДУ, что во многом определяет их деформационные, прочностные и коррозионные свойства. Обнаружена высокая чувствительность величины энергии ДУ как к примесям замещения, так и к примесям внедрения [20]. В частности, примеси внедрения (азот, углерод) могут значительно повышать величину энергии ДУ.

Можно предположить, что в процессе изотермического распада происходит перераспределение углерода в результате восходящей диффузии углерода в области непосредственной близости к растущей пластине цементита. Обоеднение аустенита углеродом должно приводить к значительному понижению энергии ДУ и, таким образом, – к возможности релаксации напряжений, возникающих при фазовом превращении, путем двойникования. Возрастание плотности двойников в аустените в процессе перлитного превращения позволяет понять, почему при исследовании о.с. в настоящей работе установлена кристаллографическая связь структурных составляющих перлита с двойникованным аустенитом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" № 01201463331).

Глава 8. АНАЛИЗ ОРИЕНТАЦИОННОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ АУСТЕНИТОМ, ВИДМАНШТЕТТОВЫМИ КАРБИДАМИ И МАРТЕНСИТОМ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 150Г4 ПОСЛЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО $\gamma \rightarrow \alpha$ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*В. М. Счастливцев, И. Л. Яковлева, Л. Е. Карькина,
Ю. В. Хлебникова, Т. И. Табатчикова
ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Мухеева УрО РАН,
schastliv@imp.uran.ru*

В заэвтектоидных сталях в процессе изотермического распада аустенита образуются избыточные карбиды и перлит. При ускоренном охлаждении избыточные карбиды могут выделяться в виде видманштеттовых карбидов (ВК). При охлаждении до комнатной температуры наблюдается частичное превращение аустенита в мартенсит. Таким образом, в структуре стали присутствует некоторое количество сохранившегося аустенита и продукты его распада: ВК, перлит и мартенсит. К настоящему времени известны экспериментальные данные о существовании между аустенитом и ВК ориентационных соотношения (о.с.) Джоу и Шифлета [1], Питча [2], Слизка [3], Кутелии [4]. В углеродистых сталях с содержанием 0.6-1.4% углерода между аустенитом и мартенситом выполняются о.с. Курдюмова-Закса [5, 6]. Морфология мартенсита в углеродистых сталях определяется главным образом концентрацией углерода [7-10]. При реализации о.с. Курдюмова-Закса при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении могут образовываться кристаллы мартенсита с любой из 24 вариантов возможных ориентировок. В реальных экспериментальных условиях одновременно редко наблюдается весь набор ориентировок кристаллов мартенсита. Ограничение числа ориентировок мартенсита чаще всего связывают с влиянием внешних или внутренних напряжений [10]. Вопрос о существовании кристаллографической связи между всеми структурными составляющими (мартенситом, аустенитом, перлитом и ВК) остается не решенным, хотя существование подобной связи можно было ожидать, так как в пределах одного и того же исходного аустенитного зерна происходит ориентированное образование ВК, перлита и мартенсита.

В главе 8 проведен электронно-микроскопический анализ ориентационной связи между исходным аустенитом, ВК и мартенситом. Кроме известных о.с. между ВК и аустенитом и о.с. Курдюмова-Закса между

аустенитом и мартенситом в работе экспериментально определена кристаллографическая связь между ВК и мартенситом. С использованием различных вариантов известных о.с. между ВК и аустенитом и между аустенитом и мартенситом были рассчитаны ожидаемые о.с. между ВК и мартенситом. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

Более сложная ситуация возникает, когда к перечисленным фазам добавляется перлит. Известно, что в пластинчатом перлите существует ориентационная связь между его структурными составляющими (ферритом и цементитом). Если перлитное превращение осуществлялось при относительно высоких температурах (700-650°C), то чаще всего между ферритом и цементитом реализуются о.с. Питча-Петча, при более низких температурах превращения преимущественно реализуются о.с. Багаряцкого [6]. В сталях с относительно мелким зерном аустенита большая часть перлитных колоний зарождается на границах аустенитных зерен. Это обстоятельство затрудняет анализ кристаллографической связи фаз перлитной составляющей с аустенитом, так как даже при наличии такой ориентационной связи трудно определить, с каким из аустенитных зерен она осуществилась. В заэвтектоидных сталях с крупным зерном аустенита зарождение значительной части перлитных колоний может происходить либо на ВК, либо на других дефектах внутри аустенитного зерна [11].

8.1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах заэвтектоидной углеродистой стали 150Г4, содержащей (мас.%) 1.5 С, 4.3 Мн, 0.20 Si, 0.07 Cr, 0.06 Ni, 0.010 Р, 0.032 S. Образцы нагревали до 1150°C и выдерживали в течение 10 мин для получения однородного аустенитного состояния. После окончания выдержки образцы переносили в нагретую до температуры 680°C печь на 15 мин для осуществления частичного изотермического распада, а затем закаливали в воде.

Металлографическое исследование проводили на оптическом микроскопе “NEOPHOT-30”. Для выявления структуры на металлографических шлифах использовали травление в 4%-ом спиртовом растворе HNO₃. Тонкую структуру стали 150Г4 изучали электронномикроскопическим методом с использованием микроскопа JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований изготавливали по стандартным методикам. Для

определения ориентационной связи между структурными составляющими проводили индексирование серии электронно-микроскопических изображений, относящихся к фиксированному микрофрагменту и полученных при разных углах наклона образца в колонне микроскопа (угол наклона образца варьировался в пределах от $+45^\circ$ до -45°). Подробно методика индирования электронограмм представлена в [12-14].

8.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с диаграммой состояния в заэвтектоидной стали 150Г4 в процессе изотермического распада, прежде всего, происходит выделение из аустенита ВК. В прилежащих к ВК областях понижается содержание углерода, поэтому в дальнейшем в зависимости от условий охлаждения в этих участках возможно образование перлита или мартенсита. При небольшой степени распада аустенита и последующем быстром охлаждении, как это было в данном случае, наблюдали образование мартенсита. Таким образом, в результате при комнатной температуре в структуре стали присутствуют ВК и аустенит, разделенные участками мартенсита.

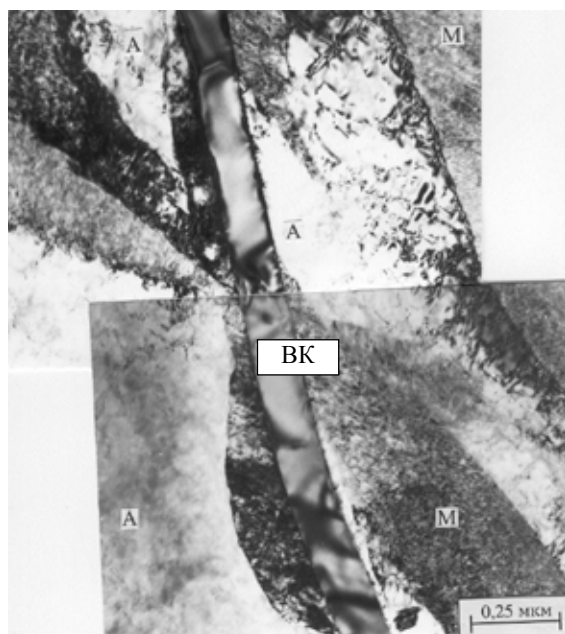
На рис. 8.1 представлена структура аустенита (А), внутри которого проходит протяженная цементитная пластина (ВК). Кроме того, вблизи пластины ВК образовалось несколько кристаллов мартенсита (М). На электронно-дифракционной картине, снятой с данного участка структуры, присутствуют рефлексы всех трех фаз: аустенита, мартенсита и цементита. На рис. 8.2 а приведена схема расшифровки электронограммы, из которой видно, что направление цементита $\langle 001 \rangle_{\text{ВК}}$ параллельно мартенситному направлению типа $\langle 211 \rangle_{\text{м}}$. Известно, что параллельность этих кристаллографических направлений является свидетельством реализации о.с. Багаряцкого между цементитом и ферритом в перлите. Рассмотрим более подробно причины, обусловившие возникновение кристаллографической связи между ВК и мартенситом, характерной для цементита и феррита в перлите, или для цементита в отпущенном мартенсите. При расшифровке электронограммы, на которой присутствуют рефлексы аустенита, ВК и мартенсита, сначала проводили индирование рефлексов аустенита. Рефлексы аустенита выбирались произвольно. Индирование рефлексов мартенсита осуществлялось с учетом о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и мартенситом. При определении индексов решетки цементита (ВК) проверялись различные вариан-

ты известных о.с. На электронограмме, снятой с участка структуры на рис. 8.1 *а*, и схеме расшифровки на рис. 8.2 *а* присутствуют рефлексы аустенита, ось зоны $[1\bar{7}2]_A$, мартенсита – $[\bar{1}\bar{3}5]_M$ и цементита – $[\bar{1}20]_{BK}$. Видно, что существует ориентационная связь между аустенитом и мартенситом, а также между аустенитом и ВК:

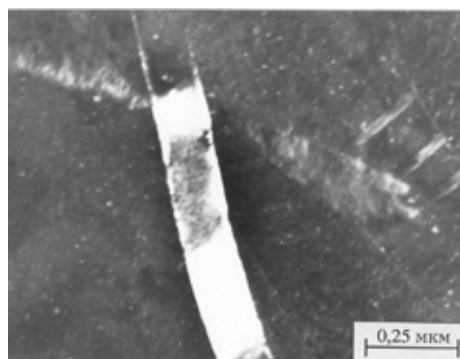
$$(\bar{1}\bar{1}\bar{3})_A \sim \parallel (3\bar{1}0)_M \sim \parallel (\bar{2}\bar{1}\bar{3})_{BK} \quad (8.1),$$

$$[1\bar{7}2]_A \parallel [\bar{1}\bar{3}5]_M \parallel [\bar{1}20]_{BK} \quad (8.2).$$

На рис. 8.2 *б* изображена стереографическая проекция, представляющая ориентационные соотношения между аустенитом, мартенситом и цементитом с осями зон $[1\bar{7}2]_A \parallel [\bar{1}\bar{3}5]_M \parallel [\bar{1}20]_{BK}$, которые получены экспериментально. Вдоль оси ОХ выведены рефлексы $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})_A \sim \parallel (3\bar{1}0)_M \sim \parallel (\bar{2}\bar{1}\bar{3})_{BK}$, параллельность которых также установлена экспериментально. На рис. 8.2 *б* изображены полюсы, относящиеся к плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ и $\{112\}$ аустенита, мартенсита и цементита. Темными символами обозначены полюсы hkl решетки мартенсита, светлыми - полюсы hkl решетки аустенита. Расчет показал, и из рис. 8.2б видно, что хорошо выполняется параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_A \parallel (1\bar{1}0)_M, [0\bar{1}1]_A \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_M$, что отвечает о.с. Курдюмова-Закса. Крестиками на совмещенной стереографической проекции (рис. 8.2 *б*) аустенита и мартенсита отмечены рассчитанные положения полюсов $\{100\}_{BK}$. Полюс $(\bar{1}00)_{BK}$ расположен вблизи полюса $(1\bar{1}\bar{1})_A$ и составляет угол $\sim 8,5^\circ$ от полюса $(4\bar{5}\bar{5})_A$; полюс $(010)_{BK}$ – составляет угол $\sim 4,1^\circ$ от полюса $(0\bar{1}1)_A$ и полюс $(00\bar{1})_{BK}$ – угол $\sim 9,8^\circ$ от полюса $(\bar{5}\bar{2}\bar{2})_A$. Полученные соотношения близки к известным о.с. Питча между аустенитом и ВК. Аналогично получены соотношения между мартенситом и цементитом: полюс $(\bar{1}00)_{BK}$ составляет угол $\sim 2,4^\circ$ от полюса $(101)_M$; полюс $(010)_{BK}$ – угол $\sim 7,0^\circ$ от полюса $(\bar{1}\bar{1}1)_M$ и полюс $(00\bar{1})_{BK}$ – угол $\sim 2,1^\circ$ от полюса $(1\bar{2}\bar{1})_M$ (см. таблицу 8.1). Полученные соотношения достаточно близки к известным о.с. Багаряцкого, наблюдающимся между цементитом и ферритом в перлите [3], однако мы обнаружили аналогичную ориентационную связь между мартенситом и ВК.



а)



б)

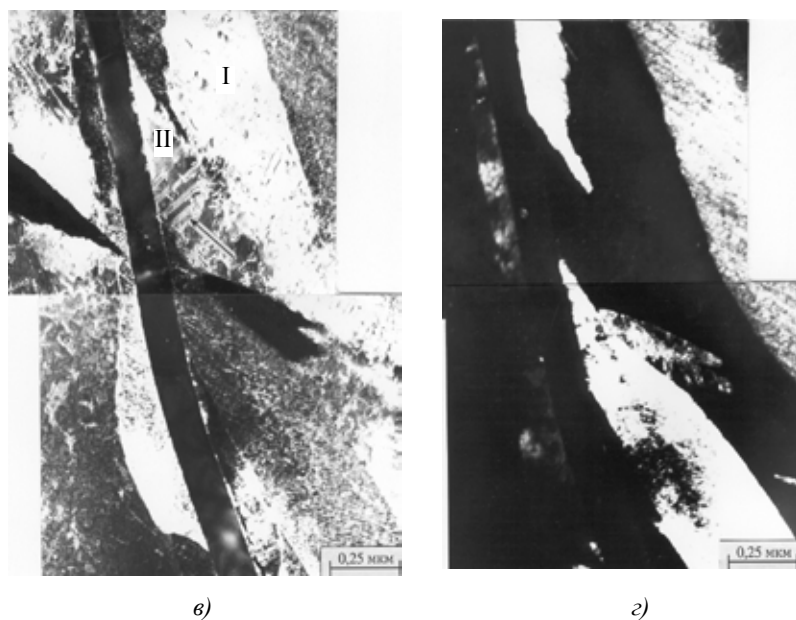


Рис. 8.1. Структура стали 150Г4 после частичного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения:

- a* – светлопольное изображение;
- б* – темнопольное изображение в рефлексе $g=(001)_{BK}$;
- в* – темнопольное изображение в рефлексе $g=(\bar{1}10)_m$;
- г* – темнопольное изображение в рефлексе $g=(211)_m$.

На рис. 8.1 *a* видно, что в торце мартенситной пластины, подходящей к границе раздела цементит/мартенсит, наблюдаются деформационные контуры, которые свидетельствуют о напряженном состоянии. На темнопольном изображении рис. 8.1 *б*, в рефлексе $g=001_{BK}$ видна разориентация цементита по длине пластины из-за небольшой деформации BK. Темнопольное изображение на рис. 8.1 *в* получено в рефлексе $g=\bar{1}10_m$ приблизительно параллельном $g=111_A$. Различный контраст областей I и II аустенита обусловлен, по-видимому, существованием тонкой прослойки мартенсита. В аустените присутствуют дислокации в виде ячеистой структуры и тонкие двойники, пересекающие аустенит в области II (показаны стрелкой на рис. 8.1 *в*). На плоскости фольги $[1\bar{7}2]_A$ след двойников в пределах 5° совпадает с кристаллографическим направле-

ными направлениями менее 5° и они близки по межплоскостным расстояниям. Поэтому при небольшом наклоне гониометра в отражающем положении находятся аустенит и мартенсит (см. рис. 8.3а), либо только аустенитный участок (см. рис. 8.3 б). На рис. 8.3 в приведено темнопольное изображение в рефлексе $g=011_M$. На всех трех изображениях в отражающем положении находятся отдельные фрагменты ВК. Анализ электронограмм, снятых с данного участка структуры (см. схему на рис. 8.4 а), свидетельствует о наличии ориентационной связи между всеми структурными составляющими:

$$(\bar{1} \bar{3} \bar{1})_A \sim \| (\bar{1} 1 \bar{2})_M \sim \| [\bar{1} 0 \bar{1}]_{VK}, \quad (8.3)$$

$$[2 \bar{3} 7]_A \sim \| [\bar{3} \bar{1} 1]_M \sim \| [1 \bar{1} \bar{1}]_{VK} \quad (8.4)$$

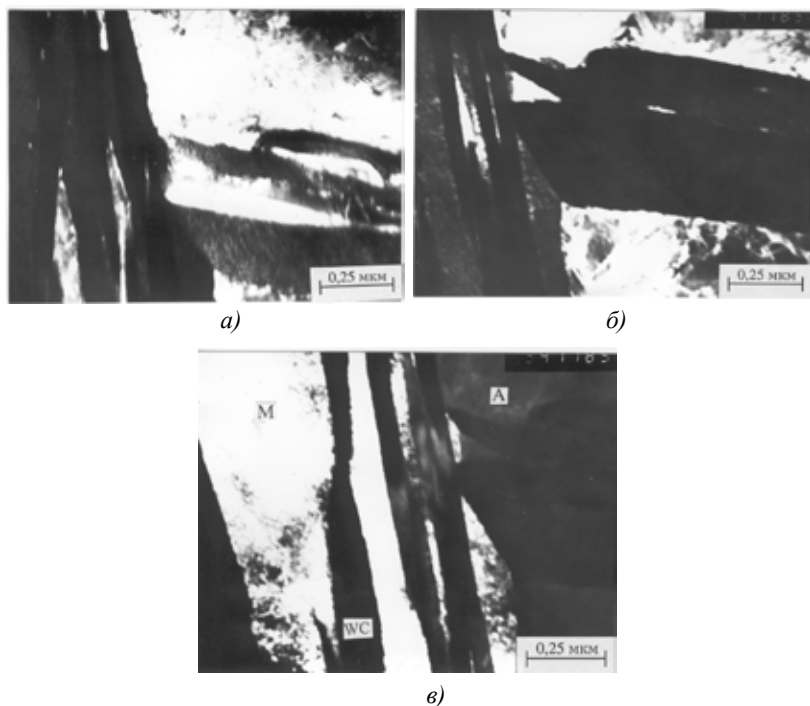


Рис.8.3 Фрагмент структуры стали 150Г4, содержащий аустенит, ВК и мартенсит:

а – темнопольное изображение в совпадающем рефлексе $g=(\bar{1} 1 \bar{2})_M=(\bar{1} \bar{3} \bar{1})_A$;

б – темнопольное изображение в рефлексе $g=(\bar{1} \bar{3} \bar{1})_A$;

в – темнопольное изображение в рефлексе $g=(011)_M$.

На рис. 8.4 б изображена стереографическая проекция с осями зон $[2\bar{3}7]_{\text{A}}$, $[\bar{3}\bar{1}1]_{\text{M}}$, $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{BK}}$, представляющая ориентационные соотношения, полученные экспериментально между аустенитом, мартенситом и цементитом. Вдоль оси ОХ выведены рефлексы $(\bar{1}\bar{3}\bar{1})_{\text{A}}$, $(\bar{1}1\bar{2})_{\text{M}}$, $[\bar{1}0\bar{1}]_{\text{BK}}$, параллельность которых получена экспериментально. Из рис. 8.4 б видно, что хорошо выполняется параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений между мартенситом и аустенитом $(111)_{\text{A}} \parallel (0\bar{1}1)_{\text{M}}$; $[\bar{1}01]_{\text{A}} \parallel [\bar{1}11]_{\text{M}}$, что отвечает о.с. Курдюмова-Закса. Углы между полюсами $(100)_{\text{BK}}$ и $(545)_{\text{A}}$; $(0\bar{1}0)_{\text{BK}}$ и $(\bar{1}01)_{\text{A}}$; $(00\bar{1})_{\text{BK}}$ и $(2\bar{5}2)_{\text{A}}$ представлены в таблице. Полученные соотношения близки к известным о.с. Питча между аустенитом и ВК. Аналогично получены соотношения между мартенситом и цементитом: плоскость $(100)_{\text{BK}} \parallel$ плоскости $(0\bar{1}1)_{\text{M}}$; плоскость $(0\bar{1}0)_{\text{BK}}$ – плоскости $(\bar{1}11)_{\text{M}}$ и плоскость $(00\bar{1})_{\text{BK}}$ плоскости $(2\bar{1}\bar{1})_{\text{M}}$ (значения отклонений между плоскостями представлено в таблице). Полученные ориентационные соотношения между мартенситом и ВК в пределах погрешности метода близки к известным о.с. Багаряцкого: $(100)_{\text{BK}} \parallel (\bar{1}01)_{\text{a}}$; $(010)_{\text{BK}} \parallel (111)_{\text{a}}$; $(001)_{\text{BK}} \parallel (\bar{1}2\bar{2})_{\text{a}}$ [6].

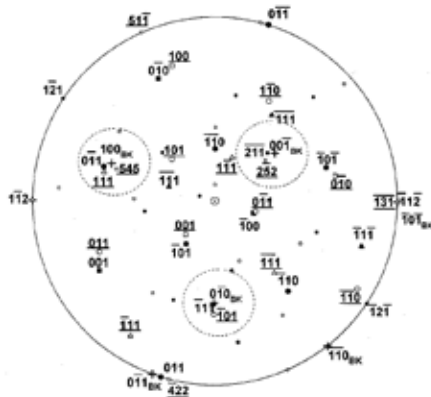
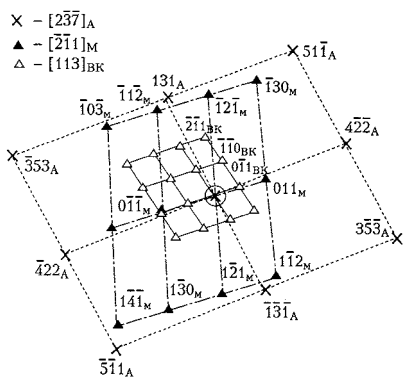


Рис. 8.4. Ориентационные соотношения между аустенитом, мартенситом и цементитом к рис. 8.3: *а* – схема расшифровки дифракционной картины; *б* – стереографическая проекция, представляющая ориентационные соотношения между аустенитом, мартенситом и цементитом.

Ось зоны $[2\bar{3}7]_A \parallel [\bar{3}\bar{1}1]_M \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{BK}$.

На рис. 8.5 представлен фрагмент структуры, на котором присутствует аустенит, пластина ВК и мартенсит. На рис. 8.5 *а* дано темнополь-

ное изображение в рефлексе аустенита $g=200_A$ близком к мартенситному рефлексу $g=\bar{1}0\bar{1}_M$. Отличительной особенностью данного участка структуры является присутствие большого количества двойников в аустените. Подобные двойники в аустените наблюдали ранее в работе [15]. На рис. 8.5 *а* видно, что в аустените присутствуют два набора двойников: продольные (tw_1) и поперечные (tw_2). На плоскости фольги $(\bar{1}8\bar{5})_A$ след двойника tw_1 близок к направлению $[311]_A$, которое соответствует следу плоскости $(\bar{1}11)_A$ двойникования в аустените. След двойника tw_2 близок к направлению $[-10.3.7]_A$, которое соответствует плоскости двойникования в аустените $(111)_A$. Двойники в аустените расположены достаточно регулярно со средним расстоянием 0.4-0.5 мкм. Более высокая плотность двойников наблюдается вблизи мартенситной пластины, что обусловлено, по-видимому, релаксацией напряжений. Граница раздела аустенит/мартенсит на рис. 8.5 достаточно плоская, что позволяет определить след плоскости габитуса как $[\bar{5}59]_A \approx \parallel [\bar{1}10]_M$. Плоскость габитуса в этом случае может быть $(5\bar{2}2)_A$ (или $\approx [2\bar{1}1]_A$).

На рис. 8.5 *б* приведено темнопольное изображение в рефлексе $g=\bar{1}10_M$, не совпадающем с аустенитным рефлексом. На электронограмме, снятой с участка структуры на рис. 8.5, и схеме ее расшифровки присутствуют рефлексы всех трех фаз (рис. 8.6 *а*). На схеме видно, что между аустенитом, мартенситом и ВК существует ориентационная связь:

$$(810)_A \parallel (\bar{1}0\bar{1})_M \approx \parallel (10\bar{2})_{BK}, \quad (8.5)$$

$$[\bar{1}8\bar{5}]_A \approx \parallel [21\bar{2}]_M \parallel \parallel [281]_{BK}. \quad (8.6)$$

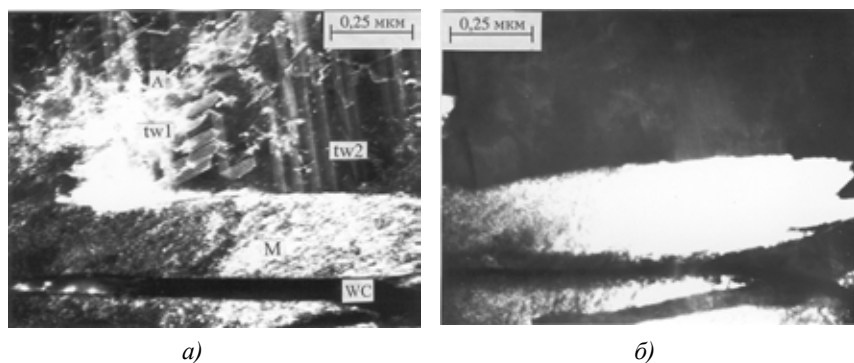


Рис. 8.5. Структура стали 150Г4 после частичного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения:
а – темнопольное изображение в совпадающем рефлексе $g=(\bar{1}0\bar{1})_M \approx \parallel (200)_A$;
б – темнопольное изображение в рефлексе $g=(\bar{1}10)_M$.

На рис. 8.6 б изображена стереографическая проекция с осями зон $[\bar{1}8\bar{5}]_A$, $[21\bar{2}]_M$, $[281]_{BK}$, представляющая ориентационные соотношения, полученные экспериментально (соотношение 8.6) между аустенитом, мартенситом и цементитом. Вдоль оси ОХ выведены рефлексы $(810)_A$, $(\bar{1}0\bar{1})_M$ и полюс $(10\bar{2})_{BK}$ с углом разориентации $\sim 7^\circ$ (соотношение 8.5). Из рис. 8.6 б видно, что хорошо выполняется параллельность плотноупакованных плоскостей и направлений между мартенситом и аустенитом $(11\bar{1})_A \parallel (01\bar{1})_M$, $[1\bar{1}0]_A \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_M$, что отвечает о.с. Курдюмова-Закса. Углы между полюсами $(100)_{BK}$ и $(455)_A$, $(010)_{BK}$ и $(01\bar{1})_A$, $(001)_{BK}$ и $(\bar{5}22)_A$ даны в таблице. Полученные соотношения отвечают известным о.с. Питча между аустенитом и ВК. Аналогично получены соотношения между мартенситом и цементитом: полюс $(100)_{BK}$ составляет угол $\sim 3,7^\circ$ от полюса $(0\bar{1}\bar{1})_M$; полюс $(010)_{BK}$ – угол $\sim 4,6^\circ$ от полюса $(11\bar{1})_M$ и полюс $(001)_{BK}$ – угол $\sim 2,7^\circ$ от полюса $(2\bar{1}1)_M$ (см. таблицу). Видно, что следствием ориентационной связи между аустенитом и ВК и между аустенитом и мартенситом оказалась ориентационная связь между мартенситом и ВК (о.с. Багаряцкого).

Таблица.8.1.

Углы между плоскостями в ориентационных соотношениях Питча (между аустенитом и ВК) и ориентационных соотношениях Багаряцкого (между мартенситом и ВК), полученных экспериментально.

Ориентационные соотношения	Плоскости	Углы, град.		
		Рис.1	Рис.2	Рис.3
Питча	$\{100\}_{BK}, \{455\}_A$	8.5	2.4	3.4
	$\{010\}_{BK}, \{011\}_A$	4.1	5.4	5.0
	$\{001\}_{BK}, \{225\}_A$	9.8	3.9	4.2
Багаряцкого	$\{100\}_{BK}, \{110\}_M$	2.4	3.9	3.7
	$\{010\}_{BK}, \{111\}_M$	7.0	0.6	4.6
	$\{001\}_{BK}, \{112\}_M$	2.1	3.9	2.7

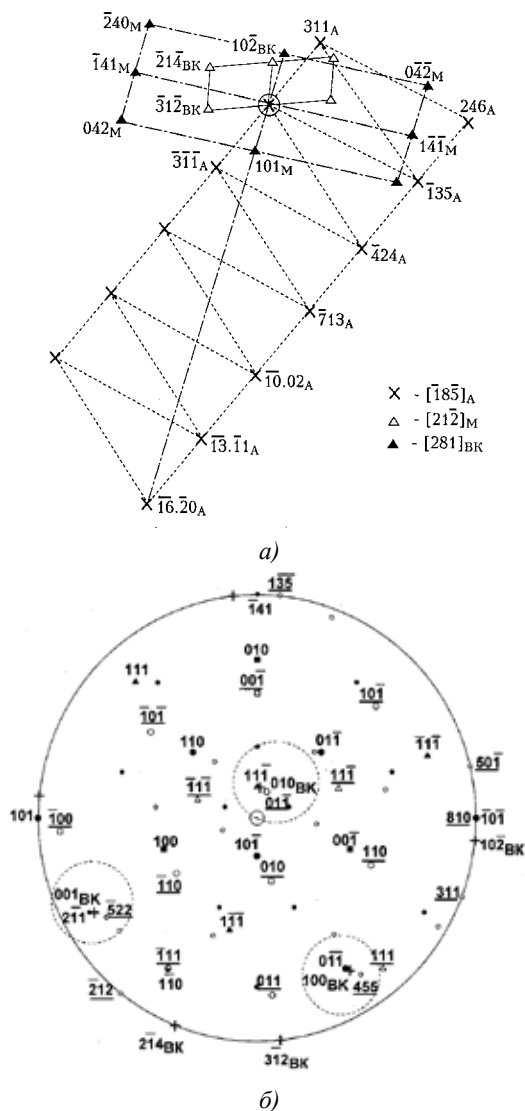


Рис. 8.6. Ориентационные соотношения между аустенитом, мартенситом и цементитом к рис.8.5: *a* – схема расшифровки дифракционной картины; *б* – стереографическая проекция, представляющая ориентационные соотношения между аустенитом, мартенситом и цементитом. Ось зоны $[\bar{1}8\bar{5}]_A \parallel [21\bar{2}]_M \parallel [281]_{BK}$.

Вопрос об ориентированном зарождении перлита в аустените относится к числу наиболее сложных проблем металловедения сталей. Еще в 1935 г. Р.Мейл и Д.Смит сообщили о наличии текстуры ферритной составляющей перлита в монокристалле стали с 0.8%С [16]. Но эта работа долгое время оставалась единственной. Дело в том, что доказать ориентационную связь перлита и аустенита в поликристаллах крайне трудно из-за предпочтительного зарождения перлитных колоний на границах зерен, когда они могут находиться в ориентационной связи с аустенитом соседнего зерна [17]. Наши работы по структурной наследственности в сталях с перлитной структурой свидетельствуют о том, что ориентированное зарождение перлита возможно, была также обнаружена текстурованность перлита по отношению к аустениту, но кристаллографический тип текстуры не был определен [6, 10].

В данной главе сделана попытка начать систематическое изучение этой проблемы. Проведено электронно-микроскопическое исследование типа ориентационных соотношений между аустенитом, мартенситом и ВК в заэвтектоидной стали 150Г4 после изотермического распада и последующего охлаждения. При анализе электронно-дифракционных картин, снятых с участков структуры, содержащих аустенит и ВК, было установлено, что между аустенитом и ВК реализуются о.с. Питча. В большинстве случаев отклонения между рефлексами, наблюдаемые на электронограммах и расчетными значениями, выбранными для установления кристаллографической связи между аустенитом и ВК составляли величины порядка $2-5^\circ$, только в единичных случаях эти значения достигали $\sim 8-10^\circ$ (см. таблицу 8.1). Отметим, что в заэвтектоидных сталях ранее наблюдали подобные о.с. между аустенитом и ВК [5].

Во всех исследованных случаях (рис. 8.1-8.6) между аустенитом и мартенситом получены о.с. Курдюмова-Закса, которые обычно экспериментально наблюдаются в углеродистых сталях. Следствием ориентационной связи между ВК и аустенитом, аустенитом и мартенситом явилось наблюдение о.с. между мартенситом и ВК. Из анализа совмещенных для аустенита, ВК и мартенсита стереографических проекций (рис. 8.2 б, 8.4 б, 8.6 б) нами были установлены ориентационные соотношения Багаряцкого между ВК и мартенситом, которые обычно реализуются между цементитом и ферритом в перлите. Существование подобных соотношений между ВК и мартенситом отмечено в работе [5]. Отметим, что проведенное электронно-микроскопическое исследование не позволяет получить представительный набор фрагментов микроструктуры для того, чтобы однозначно утверждать, что в исследованных заэвтектоидных сталях между ВК и мартенситом всегда реализуются о.с. Багаряцкого. Однако поскольку выбор фрагментов при

исследовании микроструктуры был произвольным и расчет показал, что вероятность (частота) реализации таких соотношений порядка 5%, можно говорить, что экспериментально полученная кристаллографическая связь между ВК и мартенситом не является случайной. Мы предполагаем, что экспериментально установленные соотношения обусловлены особенностями кинетики распада аустенита в заэвтектоидных сталях. Известно, что выделение ВК приводит к обеднению углеродом прилегающих к ним областей аустенита и способствует превращению при последующем охлаждении этих участков в мартенсит. Близость расположения атомов железа в решетке цементита и аустенита, который при охлаждении кристаллографически упорядоченно превращается в мартенсит, по-видимому, влияет на выбор вариантов о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и мартенситом. Именно это приводит к экспериментально наблюдаемой кристаллографической связи о.с. Багаряцкого между ВК и мартенситом. Наличие такой ориентационной связи может оказаться определяющей при увеличении степени распада аустенита для кристаллографически ориентированного зарождения перлита. Известно [6], что в заэвтектоидных сталях зарождение колоний перлита очень часто происходит на ВК (рис.8.7). Можно обоснованно предположить, что и в этом случае α -фаза перлита (феррит) при зарождении будет стремиться сохранить ориентационную связь с ВК, как это наблюдается при образовании мартенсита.

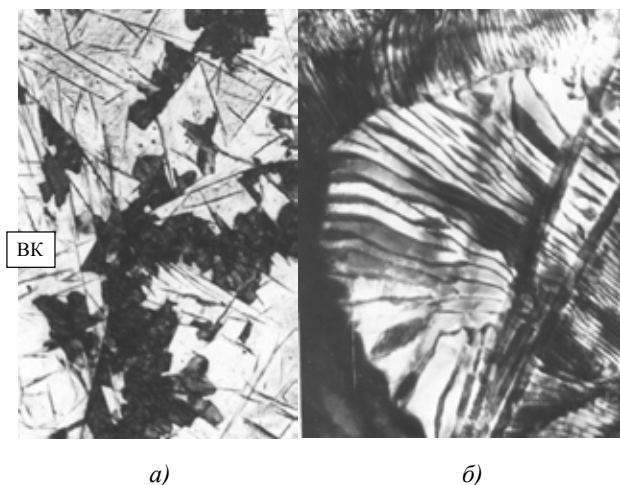


Рис.8.7. Структура стали 120Г4 после отжига при 550°C, выдержка 15 мин: а – металлография, х 200; б – зарождение колонии перлита на видманштеттовом цементите, х 30000.

Таким образом, проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что между аустенитом и ВК наблюдаются ориентационные соотношения, близкие к известным о.с. Питча, а между аустенитом и мартенситом – близкие к о.с. Курдюмова-Закса. Обнаружено, что наблюдаемые экспериментально ориентационные соотношения между ВК и мартенситом близки к о.с. Багаряцкого, которые предложены для описания кристаллографической связи между структурными составляющими перлита. Проведенный расчет показал, что установленная экспериментально связь между ВК и мартенситом является следствием выполнения о.с. Питча между аустенитом и ВК и о.с. Курдюмова-Закса между аустенитом и мартенситом. Предполагается, что выбор варианта, приводящего к реализации кристаллографической связи между ВК и мартенситом определяется особенностями кинетики превращения аустенита в заэвтектоидных сталях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" № 01201463331).

Глава 9. ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ РЕВЕРТИРОВАННОГО АУСТЕНИТА ПРИ НАГРЕВЕ ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА

*Л.Е. Карькина, И.Л. Яковлева, В.М. Счастливцев
ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
lidiya.karkina@imp.uran.ru*

В соответствии с диаграммой состояния в заэвтектоидных сталях в процессе изотермического распада аустенита могут образовываться избыточные видманштеттовы карбиды (ВК) и перлит. В эвтектоидных углеродистых сталях изотермическое превращение приводит к образованию пластинчатого перлита. В работе [1] было установлено, что при повторном нагреве стали 120Г4 с полностью перлитной структурой при $T=900-1100^{\circ}\text{C}$ происходит полное восстановление первоначального аустенитного зерна. Вновь образовавшиеся зерна аустенита по величине, форме и кристаллографической ориентации полностью совпадают с первоначальными зернами аустенита. Это указывает на то, что должна существовать ориентационная связь между исходным аустенитом и продуктами его превращения. Многие особенности этого процесса остались не выясненными [2]. В [3] было показано, что феррит перлита имеет ориентационную связь с ВК, а, следовательно, и с аустенитом. В свою очередь, ВК имеют ориентационную связь с исходным аустенитом. В [4] проведено электронно-микроскопическое исследование кристаллографической связи структурных составляющих (аустенита, видманштеттовых карбидов ВК и мартенсита) в высокоуглеродистой стали 150Г4 после изотермического превращения (см. глава 9). Анализ показал, что между аустенитом и ВК наблюдаются ориентационные соотношения, близкие к известным о.с. Питча [5]:

$$[100]_{\text{ВК}} \parallel \sim [5\bar{5}4]_{\text{А}}; [010]_{\text{ВК}} \parallel [110]_{\text{А}}; [001]_{\text{ВК}} \parallel \sim [\bar{2}25]_{\text{А}} \quad (9.1)$$

или соотношениям:

$$\{103\}_{\text{ВК}} \parallel \{111\}_{\text{А}}, <010>_{\text{ВК}} \parallel <10\bar{1}>_{\text{А}}, <30\bar{1}>_{\text{ВК}} \parallel <\bar{1}2\bar{1}>_{\text{А}}. \quad (9.2),$$

которые были предложены в [6], а между аустенитом и мартенситом – близкие к о.с. Курдюмова-Закса (К-3). Наблюдаемые экспериментально ориентационные соотношения между ВК и мартенситом оказались

близки к о.с. Багаряцкого, которые предложены для описания кристаллографической связи между структурными составляющими перлита.

Более сложным является вопрос о прямых экспериментальных доказательствах существования о.с. между аустенитом и структурными составляющими перлита. В [7] проведен электронно-микроскопический анализ ориентационной связи между исходным аустенитом и перлитом, составляющие которого (феррит и цементит) связаны между собой о.с. Багаряцкого. Для всех экспериментально исследованных случаев удалось выявить кристаллографическую ориентационную связь между плотноупакованными направлениями и плоскостями трех фаз – структурных составляющих перлита и одним из двойниковых вариантов аустенита (см. гл.8). Кроме того, в пределах микрофрагментов с остаточным аустенитом была обнаружена высокая плотность микродвойников и дефектов упаковки. В главе 4 с использованием электронной микроскопии изучена эволюция микроструктуры стали 120Г4 после полного и частичного перлитного превращения и последующего нагрева. Особое внимание уделено изучению характера распределения микродвойников в аустените.

9.1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах заэвтектоидной углеродистой стали 120Г4, содержащей (мас.%) 1.2 С, 4.3 Мн, 0.20 Si, 0.07 Cr, 0.06 Ni, 0.01 Р, 0.032 S. Для получения пластинчатой перлитной структуры образцы нагревали до 1150°C и выдерживали в течение 10 мин для получения однородного аустенитного состояния, которое при достаточно быстром охлаждении сохранилось и при комнатной температуре, т.к. $M_s \sim -60^\circ\text{C}$. Размер аустенитного зерна составил 1-2 мм. Затем образцы переносили в нагретую до температуры 550°C печь на 15 мин для осуществления частичного изотермического распада или 1,5 часа для полного перлитного превращения, а затем закачивали в воде. Последующий нагрев образцов с полностью перлитной структурой проводился до температуры, принадлежащей интервалу значений 680 - 1200°C с выдержкой ~ 40 мин. После выдержки при заданной температуре образцы охлаждались в воду до комнатной температуры. Микроструктуру полученного состояния стали 120Г4 изучали электронно-микроскопическим методом с использованием микроскопа JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований изготавливали по стандартным методикам.

9.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с диаграммой состояния в эвтектоидной стали 120Г4 в процессе частичного изотермического распада при $T=550^{\circ}\text{C}$ происходит выделение ВК, а затем образование перлита. В этом случае при охлаждении в структуре нераспавшегося аустенита частично проходило мартенситное превращение. В результате при комнатной температуре в структуре стали присутствуют ВК, перлит и аустенит, часто разделенные участками мартенсита. После полного перлитного превращения в структуре присутствует ВК и перлит. Температура $T=700^{\circ}\text{C}$ является верхней границей температурного интервала эвтектоидного превращения в сталях, таким образом, нагрев исходной перлитной структуры проводился до температур, при которых можно фиксировать различные стадии образования аустенита. В интервале температур $660-705^{\circ}\text{C}$ в исследуемой стали существует трехфазная область, состоящая из аустенита, феррита и карбидов, между $700-950^{\circ}\text{C}$ – двухфазная область, состоящая из аустенита и карбидов.

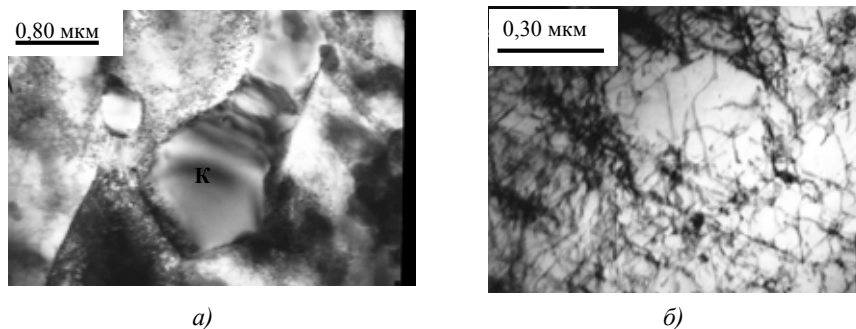


Рис. 9.1. Микроструктура стали 120Г4 после выдержки при $T=900^{\circ}\text{C}$ (а) и $T=1000^{\circ}\text{C}$ (б)

В интервале температур до $950-1200^{\circ}\text{C}$ располагается однофазная аустенитная область, поэтому при нагреве исходной перлитной структуры в этом температурном интервале происходит растворение перлита и ВК. При охлаждении до комнатной температуры фиксируется высокотемпературное состояние. Анализ микродифракций показывает,

что на электронограммах присутствуют рефлексы только аустенита. В структуре образцов после нагрева на 900°C наблюдаются отдельные крупные карбиды размером ~ 1 мкм (рис. 9.1 *а*). После нагрева до 1000°C наблюдается полное растворение карбидов. Микроструктура аустенита содержит только дислокации, образующие ячеистую полигонизованную структуру (рис. 9.1 *б*).

В процессе нагрева до 700-720°C в образцах, претерпевших ранее полное превращение, происходит частичное растворение перлитных колоний. На рис. 9.2 *а* показаны две области, одна из которых еще содержит феррит и пластинчатый цементит, а другая является полностью аустенитной с глобулярными карбидами. В области, расположенной в нижней части рисунка, хорошо просматривается пластинчатый характер перлитной структуры. Стрелкой на рис. 9.2 *а* показаны ферритные мостики в цементитной пластине. В торце другой цементитной пластины произошло ее более интенсивное растворение с образованием глобулярных карбидов, ориентировка которых совпадает с ориентировкой сохранившейся части пластины. Размер глобулярных карбидов близок к толщине цементитной пластины. В верхней части снимка (рис. 9.2 *а*) наблюдается участок аустенита, образовавшийся при нагреве перлитной колонии.

Можно отметить, что глобулярные карбиды в аустените имеют приблизительно тот же размер, что и глобулярные карбиды внутри перлитной колонии. В аустенитной области наблюдается значительная плотность дефектов упаковки или тонких двойников. Одна система микродвойников пересекает аустенитную область, зарождается на ее границе, и останавливается или на противоположной границе, или внутри области на более мелких карбидах. Другие микродвойники соединяют более крупные карбиды, расположенные на границе области.

На рис. 9.2 *б* микродвойники также соединяют крупные карбиды как на границах, так и внутри аустенитного зерна, и образуют в пределах этого зерна разориентированные области с границами двойникового типа. Часто двойники служат источниками и препятствиями для дефектов упаковки (рис. 9.2 *в*). При нагреве до 700°C часто наблюдаются широкие двойники с правильной кристаллографической огранкой на границах аустенитных областей (рис. 9.2 *г*). Внутри аустенитных областей также наблюдаются вытянутые широкие двойники пластинчатой формы, огранные четко выраженными кристаллографическими ступенчатыми поверхностями (рис. 9.2 *д*).

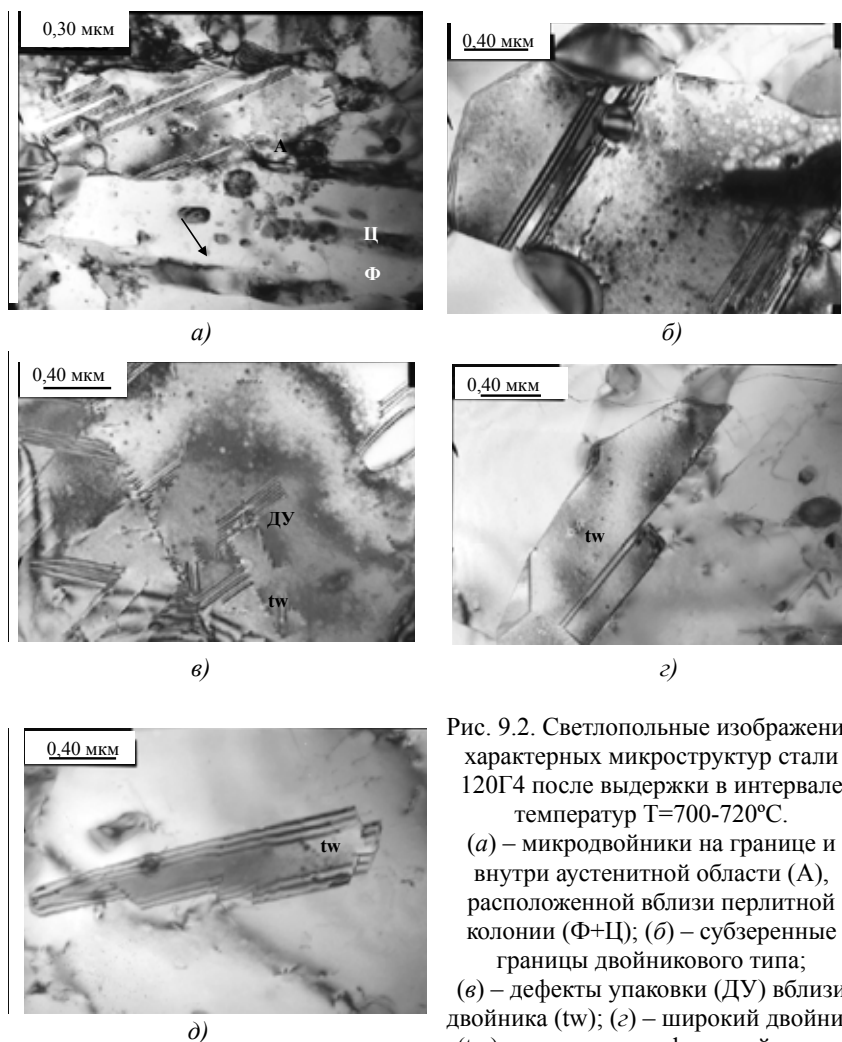


Рис. 9.2. Светлопольные изображения характерных микроструктур стали 120Г4 после выдержки в интервале температур $T=700-720^{\circ}\text{C}$.

(а) – микродвойники на границе и внутри аустенитной области (А), расположенной вблизи перлитной колонии (Ф+Ц); (б) – субзеренные границы двойникового типа; (в) – дефекты упаковки (ДУ) вблизи двойника (tw); (г) – широкий двойник (tw) с кристаллографической гранкой на границе аустенитной области; (д) – широкий двойник внутри аустенитной области.

На рис.9.3 а представлено светлопольное изображение фрагмента микроструктуры, полученного с образца после нагрева до 720°C ,

т.е. в двухфазную область. Внутри аустенитного зерна присутствует широкий двойник tw, сфероидизированный карбид К и несколько параллельных дефектов упаковки или микродвойников, которые не дают собственных рефлексов на микродифракциях и находятся не в контрасте в рефлексе $g=2\bar{2}0^{tw}$ широкого двойника (рис.9.3 б). Наряду с протяженными ДУ (подобными тем, которые мы наблюдали после температуры нагрева до 700° , см. рис. 9.2) внутри аустенитной области можно видеть несколько коротких дефектов упаковки (показаны стрелками на рис. 9.3 а). Такие ДУ, не связанные с другими дефектами в пределах аустенитного зерна, являются отличительной чертой микроструктуры областей аустенита после частичного распада при температуре 550°C .

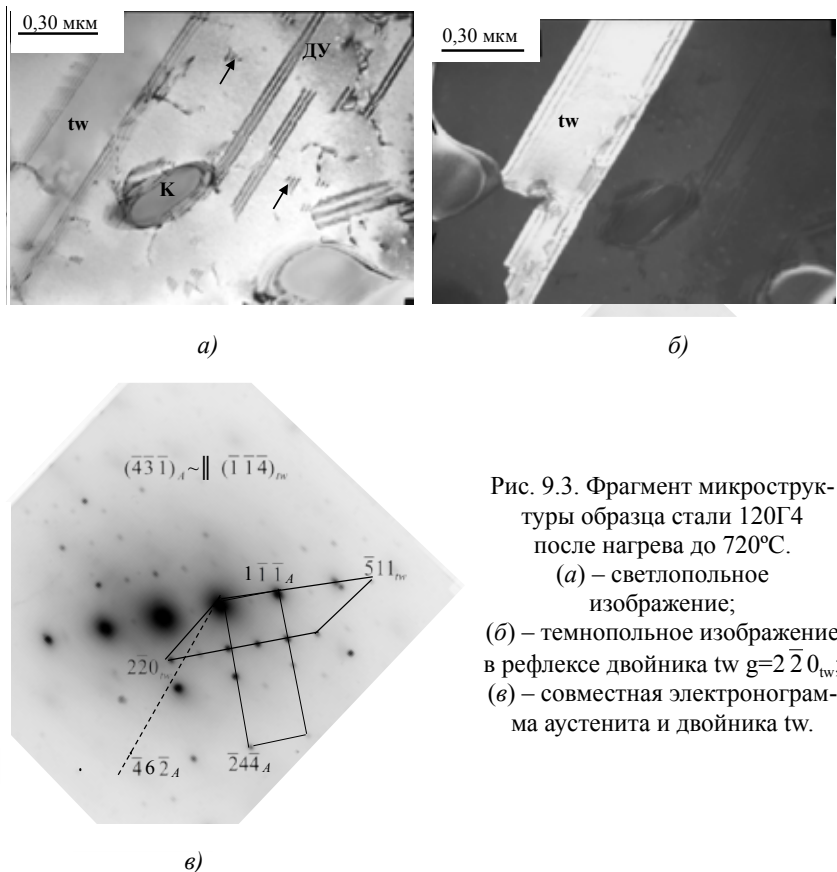


Рис. 9.3. Фрагмент микроструктуры образца стали 120Г4 после нагрева до 720°C .

- (а) – светловольное изображение;
 (б) – темнопольное изображение в рефлексе двойника tw $g=2\bar{2}0^{tw}$;
 (в) – совместная электронограмма аустенита и двойника tw.

На рис. 9.3 *в* представлены электронограмма и схема индирования рефлексов, относящихся к аустениту, широкому двойнику tw и карбиду. На плоскости фольги $(\bar{4}\bar{3}\bar{1})_A$ след микродвойников и боковой поверхности широкого двойника совпадают с направлением $[\bar{2}3\bar{1}]$, которое отмечено пунктирной линией на рис. 9.3 *в*. Эта прямая совпадает с линией пересечения плоскости (111) с плоскостью фольги. В предположении двойникового по этой плоскости на рис. 9.3 *в* индированы рефлекс двойника. Интересно отметить, что фронт распространяющегося широкого двойника имеет не эллипсоидальную форму (как это можно было ожидать в классической теории распространения двойников), но его границы имеют ступенчатый характер с четко выраженными прямолинейными гранями.

На рис. 9.4 *а* представлен фрагмент микроструктуры, содержащий как перлитную колонию, так и аустенитную область. Хорошо видно, что цепочка глобулярных карбидов в пределах аустенитной области параллельна пластинам цементита в перлитной колонии. Совпадают как ориентации, так и размер всех карбидов. Это доказывает, что эти карбиды сохранились при растворении цементитной пластины, что произошло при нагреве до $T \sim 720^\circ\text{C}$. При большем увеличении (рис. 9.4 *б*) в пределах аустенитной области видна высокая плотность микродвойников и широкие протяженные двойниковые пластины. На рис. 9.4 *а, б* хорошо видно, что широкие двойники располагаются вблизи глобулярных карбидов. На плоскости фольги $(4\bar{3}\bar{1})_A$ след микродвойников совпадает с направлением $[451]_A$, таким образом, микродвойники принадлежат плоскости $(1\bar{1}1)_A$. След большого двойника близок к направлению $\sim[437]_A$, что дает плоскость двойника $(11\bar{1})_A$. На рис. 9.4 *в* представлено темнопольное изображение в рефлексе $g=11\bar{1}_A$, которое получено при небольшом наклоне оси гониометра в оси зоны $(1\bar{1}0)_A$. Аустенитная матрица и двойник находятся в отражающем положении, поскольку рефлекс $g=11\bar{1}_A$ является совместным для этих фаз. Для данной оси зоны плоскость, разделяющая tw и матрицу, вырождается в линию, перпендикулярную вектору $[11\bar{1}]_A$.

На рис. 9.4 *г, д* представлены электронограммы, полученные при одном наклоне оси гониометра с аустенита и глобулярных карбидов. Экспериментально определены о.с. между этими фазами:

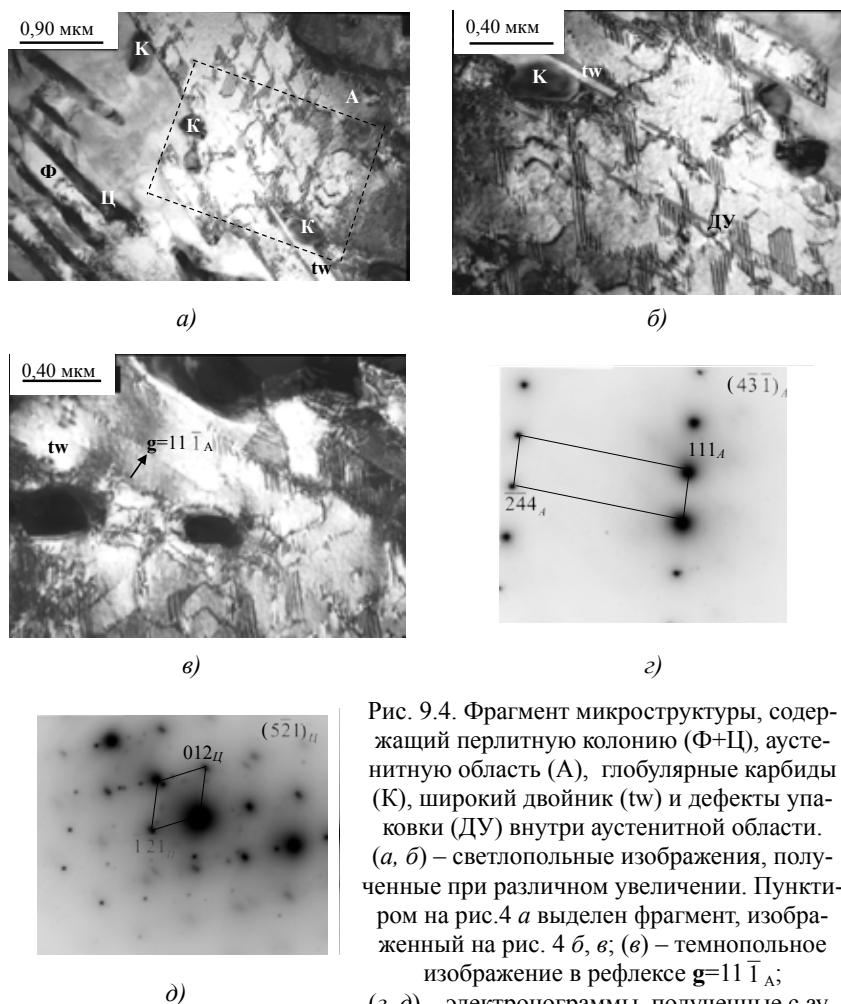


Рис. 9.4. Фрагмент микроструктуры, содержащий перлитную колонию (Ф+Ц), аустенитную область (А), глобулярные карбиды (К), широкий двойник (tw) и дефекты упаковки (ДУ) внутри аустенитной области. (а, б) – светлопольные изображения, полученные при различном увеличении. Пунктиром на рис.4 а выделен фрагмент, изображенный на рис. 4 б, в; (в) – темнопольное изображение в рефлексе $g=11\bar{1}_A$; (г, д) – электронограммы, полученные с аустенитной области и области вблизи глобулярного карбида К при угле наклона гониометра $\alpha = 0^\circ$.

$[111]_A \sim \parallel [012]_Ц; (4\bar{3}\bar{1})_A \sim \parallel (5\bar{2}1)_Ц$. Для двойника $(11\bar{1})$ направление $[111]_A = [\bar{1}\bar{1}\bar{5}]_{tw_A}$ и $[4\bar{3}\bar{1}]_A = [\bar{8}.13.\bar{1}]_{tw_A}$, поэтому экспериментально

определенные о.с. между двойникованным аустенитом и глобулярными карбидами имеет вид: $[\bar{1}\bar{1}\bar{5}]^{\text{tw}}_{\text{A}} \sim \parallel [012]_{\text{ц}}$; $(\bar{8}.13.\bar{1})^{\text{tw}}_{\text{A}} \sim \parallel (5\bar{2}1)_{\text{ц}}$. На рис. 9.5 представлены совместные стереографические проекции аустенита и цементита (рис. 9.5 а) и двойникованного (по плоскости $(11\bar{1})$) аустенита и цементита (рис. 9.5 б). В центр обеих стереографических проекций выведены параллельные оси зон, вдоль оси ОХ – параллельные направления. На рис. 9.5 б штриховой линией выделены параллельные плотноупакованные направления $[\bar{1}01]^{\text{tw}}_{\text{A}} \sim \parallel [0\bar{1}0]_{\text{ц}}$ и плоскости $(111)^{\text{tw}}_{\text{A}} \sim \parallel (10\bar{3})_{\text{ц}}$. Для матричного аустенита подобные о.с. не выполняются.

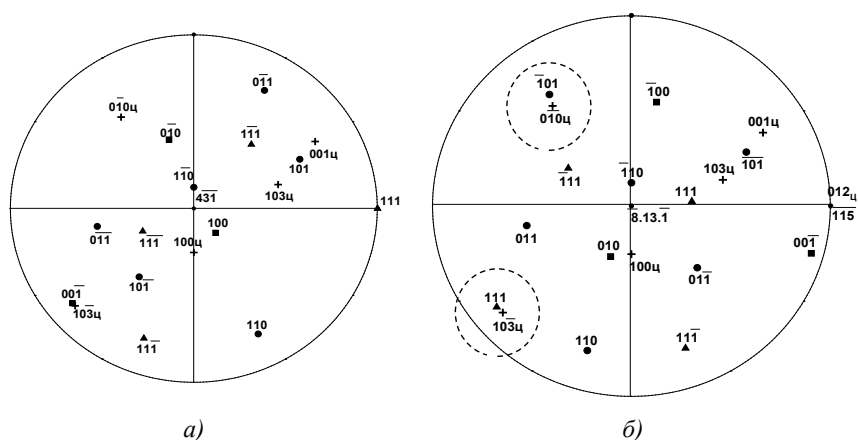


Рис. 9.5. Совместные стереографические проекции двух фаз.

(а) – стереографическая проекция, отвечающая рис. 5. В центре оси зон $[4\bar{3}\bar{1}]_{\text{A}} \parallel [5\bar{2}1]_{\text{ц}}$; (б) – то же с заменой кристалла аустенита на двойниковый по плоскости $(11\bar{1})$.

Обозначения: ■, ▲, • – полюсы hkl аустенита, + – полюсы цементита. Штриховой линией обозначены совпадающие плотноупакованные плоскости и направления в них двух фаз

Характерной особенностью дефектной структуры аустенитных областей образцов после частичного распада при 550°C является высокая плотность коротких дефектов упаковки (рис.9.6а). На представленном обзорном снимке также присутствуют дислокации, либо расщепленные на частичные дислокации на всей длине, либо на части своей

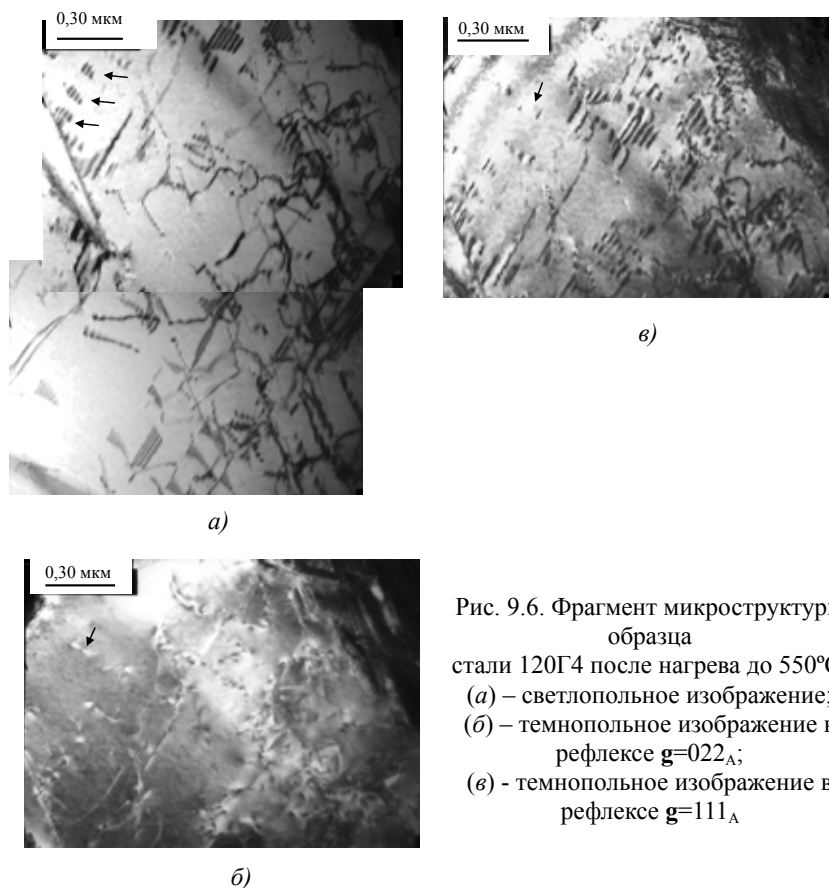


Рис. 9.6. Фрагмент микроструктуры образца стали 120Г4 после нагрева до 550°C.
 (а) – светлопольное изображение;
 (б) – темнопольное изображение в рефлексе $g=022_A$;
 (в) – темнопольное изображение в рефлексе $g=111_A$

длины. Ширина расщепления варьируется в очень широких пределах от 0,03 до 0,30 мкм, что говорит об очень низком значении энергии ДУ. На рис. 9.6 б-в представлены темнопольные изображения, которые дают возможность определить вектор Бюргерса и характер расщепления дислокаций в небольшом скоплении, показанном стрелками на рис. 9.6 а. В скоплении 4 дислокации, три из них расщеплены (хорошо виден полосчатый контраст на рис. 9.6 а, в, соединяющий частичные дислокации). Четвертая дислокация (показана стрелкой на рис. 9.6 б) при используемом увеличении выглядит стянутой. На плоскости фольги ($\bar{1}25$) линия пересечения плоскости ДУ и плоскости скольжения

скопления дислокаций близка к направлению $[121]$, совпадающему с линией пересечения плоскости фольги с возможной октаэдрической плоскостью $(1\bar{1}1)$. Для изолированной дислокации условие $\mathbf{gb} = 0$ выполняется в рефлексе $\mathbf{g} = 111$ (рис. 9.6 в), таким образом, вектор Бюргера полных дислокаций в скоплении равен $\mathbf{b} = 1/2[\bar{1}01]$ (с учетом принадлежности этой дислокации плоскости скольжения $(1\bar{1}1)$). Для ДУ в этом рефлексе виден полосчатый контраст, а частичные дислокации находятся не в контрасте, т.к. для них выполняется условие $\mathbf{gb} = 1/3$. Таким образом, можно записать следующую реакцию расщепления дислокаций в скоплении:

$$1/2[10\bar{1}] \rightarrow 1/6[21\bar{1}] + \text{ДУ} + 1/6[1\bar{1}\bar{2}] \quad (9.3)$$

В рефлексе $\mathbf{g} = 022$ (рис. 9.6 б) для одной из частичных дислокаций с вектором Бюргера $1/6[21\bar{1}]$ выполняется условие $\mathbf{gb} = 0$, тогда как другая частичная дислокация с вектором Бюргера $1/6[1\bar{1}\bar{2}]$ находится в контрасте (выполняется условие $\mathbf{gb} = 1$). В этом рефлексе отсутствует и полосчатый контраст для ДУ.

Таким образом, в главе 9 представлены результаты изучения, во-первых, дефектной структуры остаточного аустенита стали 120Г4, сохранившегося после частичного перлитного распада при 550°C . В этом случае в структуре присутствует первоначальный высокотемпературный аустенит, ВК и перлит. Во-вторых, рассмотрена эволюция дефектной структуры ревертированного аустенита, образовавшегося после нагрева в интервале температур $680\text{--}1200^\circ\text{C}$ структуры стали, предварительно испытавшей полное превращение в перлит исходного аустенита. При заданном времени нагрева (~ 1 час) можно выделить три температурных интервала, которые характеризуются различным типом дефектной структуры аустенита. При нагреве выше $T > 900^\circ\text{C}$ происходит превращение пластинчатого перлита в аустенит и практически полное растворение ВК. В структуре присутствует лишь небольшая доля глобулярных карбидов. В процессе фазового превращения происходит изменение фазового и структурного состава стали, что приводит к увеличению внутренних напряжений. Релаксация внутренних напряжений приводит к увеличению плотности дислокаций в аустените. Дислокации являются не расщепленными, что свидетельствует о достаточно высоком значении энергии ДУ. Из-за повышенной температуры дислокации в процессе нагрева образуют полигонизованную ячеи-

стую структуру (см. рис. 9.1). Двойникование аустенита в этой области температур нагрева не наблюдалось, в том числе и вблизи отдельных крупных не полностью растворившихся карбидов.

В интервале температур нагрева $T=680-720^{\circ}\text{C}$ наблюдается частичное растворение перлитных колоний, образование аустенита и сфероидизированных карбидов. Характерной дефектной структурой аустенита в этом интервале является формирование субзеренных границ двойникового типа, а также протяженных двойников и дефектов упаковки внутри аустенитных зерен (см. рис. 9.2, 9.3). Важно отметить наблюдение после нагрева до $T=700-720^{\circ}\text{C}$ в аустените широких двойников с правильной кристаллографической огранкой, которые располагаются как на границах, так и внутри аустенитных областей (см. рис. 9.2-9.4). Их появление, по-видимому, не связано с релаксацией внутренних напряжений, а обусловлено особенностями фазового превращения перлита в аустенит. В главе 7 показано, что существует ориентационная связь между структурными составляющими перлита и одного из двойниковых вариантов аустенита. Поэтому присутствие широких двойников при образовании аустенита в процессе нагрева подтверждает обнаруженную нами ориентационную связь. Электронно-микроскопически показано (см. рис. 9.4, 9.5), что именно с глобулярными карбидами широкие двойники связаны известными ориентационными соотношениями (9.1, 9.2). Отметим, что вопрос об атомных перестройках в процессе фазового превращения перлита в аустенит остается до сих пор дискуссионным. В настоящее время в ряде работ (см., например, [10]) высказываются предположения о возможности этого превращения через некоторую промежуточную метастабильную фазу. Полученные нами экспериментальные факты свидетельствуют о том, что двойникование играет существенную роль при перестройке решеток в процессе фазового превращения.

В остаточном аустените, сохранившемся после частичного перлитного распада при $T=550^{\circ}\text{C}$ аустенитные фрагменты насыщены расщепленными дислокациями, ширина расщепления которых свидетельствует об очень низком значении энергии ДУ. Интересно отметить, что двойникование не наблюдается. Можно предположить, что наблюдаемая структура отражает кинетику процессов, происходящих в аустените на различных стадиях образования перлита. На начальном этапе концентрация углерода в аустенитных участках изменяется незначительно по сравнению с равновесным состоянием. В этом случае релаксация внутренних напряжений должна осуществляться стянутыми дислока-

циями, что видно на рис.9.1 б. При увеличении доли превращенного перлита концентрация углерода в аустените уменьшается, что способствует понижению энергии ДУ и сильному расщеплению дислокаций.

Можно также отметить, что после полного перлитного распада внутренние напряжения приводят к разлому и сдвигу цементитных пластин. После частичного распада образование микродвойников в остаточном аустените снимает внутренние напряжения и обеспечивает сохранение формы цементитных пластин.

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает [10-13], что значения энергии ДУ в аустенитных Fe-Cr-Ni сталях изменяются в пределах 10-100 мДж/м², а в малолегированных сталях не превосходят значения ~ 30 мДж/м². Обнаружена высокая чувствительность величины энергии ДУ как к примесям замещения, так и к примесям внедрения. В частности в марганцевой стали [13] увеличение содержания углерода от 0,2 до 1,4% приводит к возрастанию энергии ДУ от ~ 20 до 60 мДж/м². В аустенитных Fe-Cr-Ni сталях обнаружена также существенная зависимость энергии дефекта упаковки от температуры нагрева. В результате проведенного в настоящей работе экспериментального исследования установлено, что в стали 120Г4 при возрастании температуры нагрева в ревертированном аустените дефектная структура изменяется от двойников и ДУ к дислокациям, что можно объяснить понижением энергии дефекта упаковки. Такое понижение может быть обусловлено либо температурной дестабилизацией решетки, либо увеличением содержания углерода в твердом растворе аустенита из-за изменения доли карбидной фазы с температурой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" №01201463327 и "Структура" №01201463331).

Глава 10. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ КРУПНО ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА ПОСЛЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина

*ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
labmet@imp.uran.ru*

Структура деформированного перлита является объектом интенсивного изучения, поскольку во многих случаях пластическая деформация сталей с перлитной структурой позволяет получить высокие значения прочности при сохранении пластичности материала. Из-за различия характеристик деформируемости цементита и феррита возникает сложное напряженное состояние металла. Цементит в перлитных сталях является упрочняющей фазой, поэтому пластические свойства стали с перлитной структурой в значительной мере определяются морфологией цементита [1, 2].

В главе 10 представлены результаты электронно-микроскопического изучения эволюции микроструктуры грубопластинчатого перлита углеродистой эвтектоидной стали при холодной пластической деформации [3-5].

Экспериментальные исследования

Электронно-микроскопическое изучение эволюции микроструктуры грубопластинчатого перлита углеродистой эвтектоидной стали У8, содержащей 0,8% С, 0,18% Мн, 0,22% Si, 0,17% Cr, 0,12% Ni, 0,10% Cu, представлено после холодной пластической деформации. Тонкую структуру деформированного прокаткой на 10, 20, 30, 40 и 50% перлита изучали электронно-микроскопическим методом с использованием микроскопа JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ. Кристаллографические характеристики дефектов в структурных составляющих перлита определяли с помощью g·b-анализа [22]. При индексировании серии электронно-микроскопических изображений, относящихся к фиксированному микрофрагменту и полученных при разных углах наклона образца в колонне микроскопа, конкретные индексы рефлексов на первой электронограмме в рассматриваемой серии, а также индексы плоскости обратной решетки выбирались в соответствии с реализо-

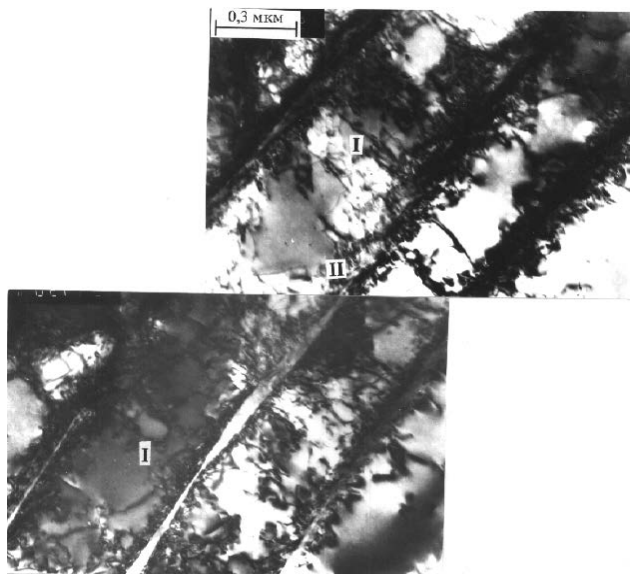
вавшимся конкретным вариантом ориентационных соотношений (о.с.) между ферритом (ф) и цементитом (ц), а именно, для о.с. Питча-Петча (П-П):

$$[100]_{\text{ц}} - 2,6^\circ \text{ от } \langle 3 \bar{1} 1 \rangle_{\text{ф}}; [010]_{\text{ц}} - 2,6^\circ \text{ от } \langle 131 \rangle_{\text{ф}}; [001]_{\text{ц}} \parallel \langle \bar{2} \bar{1} 5 \rangle_{\text{ф}}, \quad (10.1)$$

для о.с. Багаряцкого:

$$[100]_{\text{ц}} \sim \parallel \langle \bar{1} 01 \rangle_{\text{ф}}; [010]_{\text{ц}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{ф}}; [001]_{\text{ц}} \sim \parallel \langle \bar{1} 2 \bar{1} \rangle_{\text{ф}}. \quad (10.2)$$

Структура пластинчатого перлита после холодной пластической деформации на 10 % морфологически не претерпела заметных изменений. Электронно-микроскопическое изучение показало, что в ферритной составляющей перлита наблюдается появление дислокаций, однако их плотность невелика (рис.10.1). На рис. 10.1 *a* видно, что на межфазной границе феррит/цементит плотность дислокаций существенно выше. В рассматриваемой перлитной колонии реализуются о.с. П-П, след межфазной границы в оси зоны $[011]_{\text{ф}}$ совпадает с направлением $[3 \bar{1} 1]_{\text{ф}}$.



a)

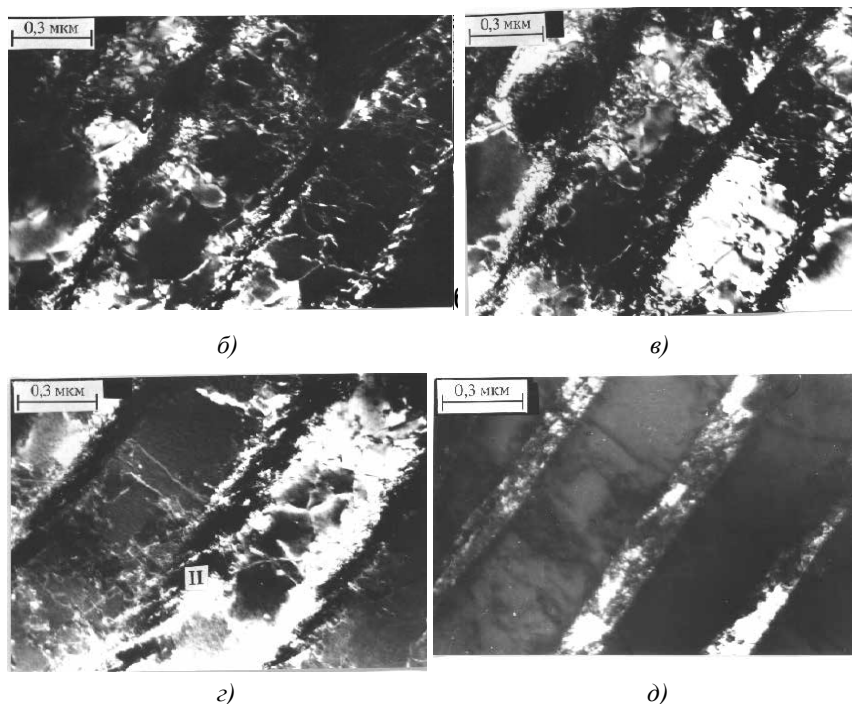


Рис. 10.1. Дислокационная структура пластинчатого перлита после холодной пластической деформации на $\varepsilon=10\%$:

a – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение, $g=2\bar{1}1_f$; *в* – темнопольное изображение, $g=21\bar{1}_f$; *г* – темнопольное изображение, $g=200_f$; *д* – темнопольное изображение, $g=11\bar{3}_c$, $\times 70000$.

На приведенном фрагменте структуры в ферритной составляющей присутствуют дислокации, которые по характеру их распределения можно условно разделить на две системы I и II. Дислокации системы I вытянуты в пределах одного ферритного промежутка в направлении от одной межфазной границы до другой. К той же системе дислокаций относится дислокационная петля, показанная стрелкой на рис. 10.1 б. Основание (точки закрепления) петли принадлежат одной из межфазных границ, поэтому можно считать, что межфазная граница является источником системы дислокаций I. Погасание дислокационной петли происходит в рефлексах $(011)_f$ и $(\bar{1}21)_f$. Поэтому вектор Бюргерса

этой системы дислокаций был определен как $b=1/2[11\bar{1}]$. Свободное расширение дислокационной петли от источника на межфазной границе будет происходить в ее плоскости скольжения до тех пор, пока дислокационная петля не достигнет противоположной межфазной границы. Часть дислокационной петли, которая параллельна плоскости межфазной границы, закрепляется при взаимодействии с дефектами на межфазной границе. Дальнейшее расширение незакрепленных (боковых) частей дислокационной петли происходит при ее движении в противоположных направлениях вдоль ферритной пластины. Эти отрезки почти перпендикулярны плоскости межфазной границы, поэтому большая часть присутствующих на рис. 10.1 *a-v* дислокаций системы I имеет ось, вытянутую в направлении от одной межфазной границы к другой. Следовой анализ показал, что ось дислокации I близка к кристаллографическому направлению $[11\bar{1}]_{\text{ф}}$, что дало возможность определить плоскость скольжения этой дислокации как $(\bar{1}10)_{\text{ф}}$. Линия пересечения плоскости скольжения и межфазной границы совпадает с кристаллографическим направлением $[553]_{\text{ф}}$, которое параллельно цементитному направлению $[230]_{\text{ц}}$. Направление $[230]_{\text{ц}}$ из известных экспериментально наблюдаемых плоскостей скольжения в цементите принадлежит только одной плоскости - $(001)_{\text{ц}}$, которая параллельна плоскости межфазной границы $(\bar{2}\bar{1}5)_{\text{ф}}$. Вследствие этого дислокационная петля, достигнув межфазной границы, не распространяется в цементите, а формирует повышенную плотность дислокаций вблизи межфазной границы.

Для второй системы дислокаций (дислокации II на рис.10.1 *д*) плоскость скольжения и направление оси почти перпендикулярно плоскости межфазной границы. Система полос на рис.10.1 *a* и *г* является выходами дислокаций типа II на плоскость фольги, которые принадлежат параллельным плоскостям скольжения. На рис.10.1 *г* хорошо видно, что след плоскости скольжения дислокаций II проходит через цементитную пластину и далее продолжается в соседнюю ферритную пластину. Дислокации внутри цементитной пластины (см. рис.10.1 *д*) принадлежат плоскостям, след которых в цементитной пластине является продолжением проекции плоскостей скольжения дислокаций в ферритной пластине. Вектор Бюргерса дислокационной системы II был определен как $b=1/2[1\bar{1}1]$. Погасание этих дислокаций происходило в рефлексе $(10\bar{1})_{\text{ф}}$. След плоскости скольжения дислокаций системы II на плоскости фольги $(011)_{\text{ф}}$ совпадает с кристаллографическим на-

правлением $[1\bar{1}1]_{\text{ф}}$, которое в свою очередь принадлежит возможной плоскости скольжения $[\bar{1}01]_{\text{ф}}$. При выполнении варианта о.с. П-П согласно (1) с плоскостью габитуса $(001)_{\text{ц}} \parallel (\bar{2}\bar{1}5)_{\text{ф}}$ плоскость $(\bar{1}01)_{\text{ф}}$ соответствует плоскости $(\bar{1}03)_{\text{ц}}$.

В работе [18] нами были обнаружены планарные дефекты в пластинах цементита, образовавшиеся в процессе эвтектоидного распада аустенита. Было определено, что плоскостями залегания этих дефектов для реализовавшегося варианта о. с. П-П являются плоскости $\{101\}_{\text{ц}}$ и $\{103\}_{\text{ц}}$. Таким образом, можно считать, что дислокации системы П с вектором Бюргерса $b=1/2[1\bar{1}1]$ распространяются внутри цементитной пластины по плоскости параллельной плоскости планарного дефекта и далее в соседнюю ферритную пластину по той же плоскости скольжения.

Поскольку деформация в различным образом ориентированных колониях перлита происходит неравномерно, то степень деформации в отдельно взятых колониях может заметно отличаться от макроскопической по всему образцу. После деформации на 50% макроскопически в структуре пластинчатого перлита произошли заметные изменения. На мезоуровне, в отдельно взятой колонии, локальная деформация может быть как существенно больше макроскопической, так и меньше. В тех перлитных колониях, где локальная деформация была небольшая, сохраняется пластинчатый характер структуры. На рис.10.2 представлен фрагмент такой перлитной колонии. На темнопольном изображении (рис.10.2 а) в рефлексе $(110)_{\text{ф}}$ видно несколько групп дислокационных полупетель I, регулярно расположенных вдоль плоскости межфазной границы. Ступеньки на межфазной границе в данном случае работают в качестве источника дислокаций подобно источнику Франка-Рида, что является типичным при холодной деформации гетерофазной структуры на небольшие степени. Среднее расстояние между двумя дислокационными источниками составляет величину порядка 0,1-0,15 мкм. Петли, расположенные по одну сторону цементитной пластины, образованы дислокациями одного знака, по разные стороны цементитной пластины - дислокациями разного знака. Идет чередование петель в шахматном порядке, расположенных по разные стороны одной цементитной пластины, что возможно связано с наличием дефектных плоскостей в цементите. Отметим, что на темнопольном изображении на рис.10.2 б видно, что источником дислокационных петель I также являются ступеньки на межфазной границе вдоль линии пересечения плоскостей планарных дефектов с межфазной границей.

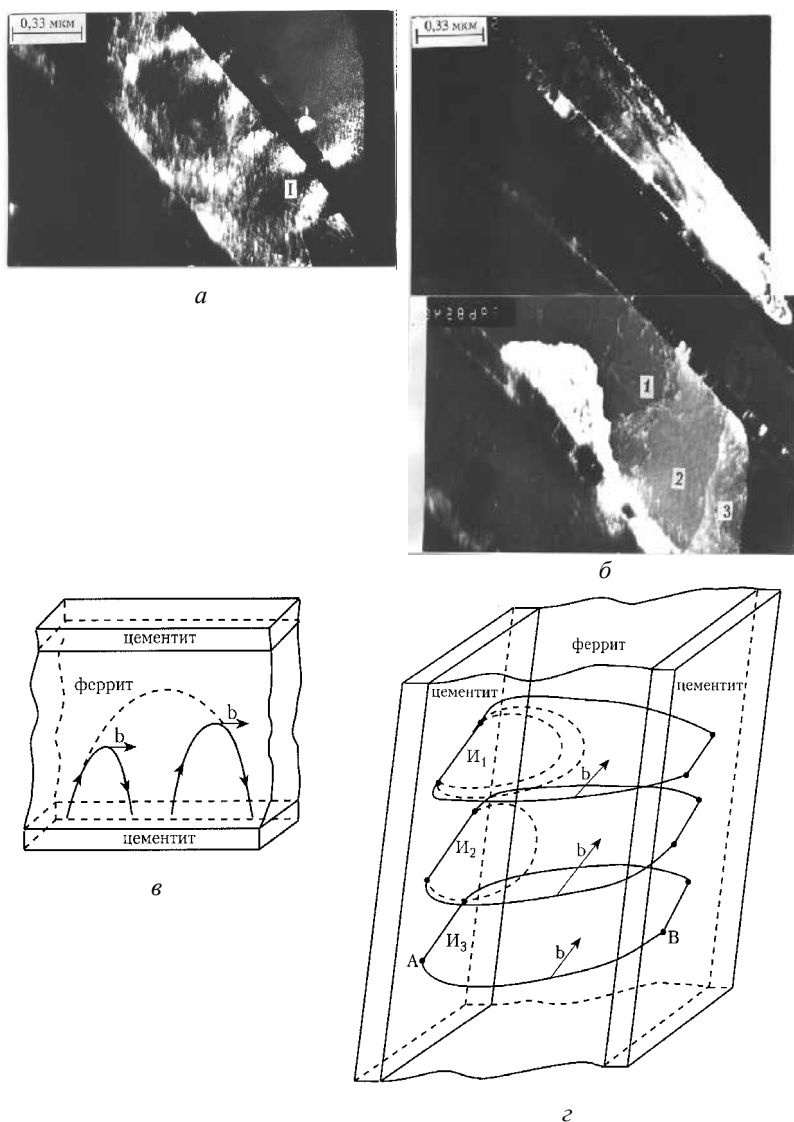


Рис. 10.2. Дислокационная структура пластинчатого перлита после холодной деформации на $\varepsilon=50\%$: *a*, *б* – темнопольные изображения в рефлексе $g=110_{\text{ф}}$; *в* – схема рекомбинации двух дислокационных петель; *г* – схема образования подвижной дислокационной стенки.

Направление вытянутости дислокационной петли (рис.10.2) на плоскости фольги $(1\bar{1}0)_\phi$ близко к кристаллографическому направлению $[\bar{1}\bar{1}1]_\phi$ (слегка отклоняется в сторону направления $[\bar{1}\bar{1}2]_\phi$). Дислокации, испущенные источником на межфазной границе, видны на темнопольном изображении в рефлексе $(110)_\phi$, поэтому возможные вектора Бюргерса этих дислокаций равны $b_1=1/2[111]$ или $b_2=1/2[11\bar{1}]$. Среди возможных плоскостей скольжения из семейств плоскостей $\{110\}_\phi$ и $\{112\}_\phi$ наблюдаемый след скольжения ближе всего к плоскости $(112)_\phi$. Скорее всего эта группа дислокаций имеет вектор Бюргерса $b_2=1/2[11\bar{1}]$. Поскольку среднее расстояние между двумя дислокационными петлями меньше ширины ферритного промежутка, которая составляет $\sim 0,4$ мкм, то две близко расположенные дислокационные петли рекомбинируют с последующим образованием большой дислокационной петли раньше, чем достигнут противоположной межфазной границы (рис.10.2 б и схема рис.10.2 в).

На рис. 10.2 б видно, что часть дислокаций той же системы скольжения, достигнув противоположной межфазной границы, продолжает движение вдоль ферритной пластины. Области, ограниченные дислокационными группами на рис.10.2 б разориентированы одна относительно другой на угол $\sim 5^\circ$. Хорошо известно, что разориентация двух соседних областей связана с формированием малоугловой дислокационной границы (дислокационной стенки). Образование такой дислокационной стенки в рассматриваемом нами случае может происходить по следующей схеме. Часть расширяющейся в плоскости скольжения дислокационной петли, остановленная противоположной межфазной границей блокирует работу дислокационных источников в этой плоскости, вследствие этого начинают работать аналогичные источники на параллельных плоскостях скольжения (I_2 , I_3 , ... на схеме рис. 10.2 г). Таким образом, группы дислокаций 1, 2, 3 на рис. 10.2 б являются стенками дислокаций одного знака, что и приводит к разориентровке ферритных областей внутри ферритных ламелей.

В различных ферритных ламелях наличие в субграницах дислокационных групп противоположных знаков может являться причиной часто наблюдающегося на электронно-микроскопических изображениях чередования дифракционного контраста при переходе из одной ферритной ламели в соседнюю (рис. 10.3), что соответствует изменению знака их относительной разориентации. Близкие ориентации ферритных ламелей, расположенных через одну (ламели I и III на рис. 10.3), отражают тот факт, что деформация вдоль межфазных границ в этих

ламелях осуществлялась движением дислокационных групп одного знака и приблизительно одинаковой плотности. Тогда ламель II на рис. 10.3 имеет ориентацию, соответствующую исходной. Отметим, что пределах одной колонии разориентация двух соседних ламелей феррита (например, ламели I и II на рис. 10.3) может быть существенно больше, чем у ламелей, расположенных на большем расстоянии друг от друга (ламели I и III на рис.10.3). Эти результаты согласуются с представленными в работах [23, 24] экспериментальными данными.

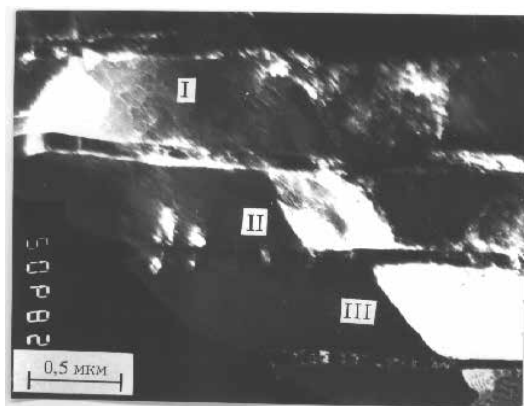


Рис.10.3. Темнопольное изображение в рефлексе $g=110_f$ дислокационных субграниц в ферритной составляющей перлита.

Структура пластинчатого перлита после холодной пластической деформации на $\epsilon=40\%$ на макроуровне в целом сохранилась. В большинстве перлитных колоний после данной степени деформации достаточно четко видно чередование цементитных и ферритных ламелей. Наибольшим изменениям подверглись ферритные ламели, в которых сформировалась субзеренная структура. Характерный фрагмент структуры перлита после деформации на $\epsilon = 40\%$ показан на рис. 10.4. Удалось определить, что в данной перлитной колонии реализовались о.с. II-II по соотношению (10.1). Межфазная граница феррит/цементит размыта, толщина цементитных пластин изменяется, видны небольшие изгибы, внутренняя дефектная структура (рис.10.4 а). Важно отметить, что на темнопольных изображениях в рефлексах цемента все пластины находятся в отражающем положении (рис.10.4 б), лишь несколько отличается интенсивность контраста вдоль них. По обе стороны от

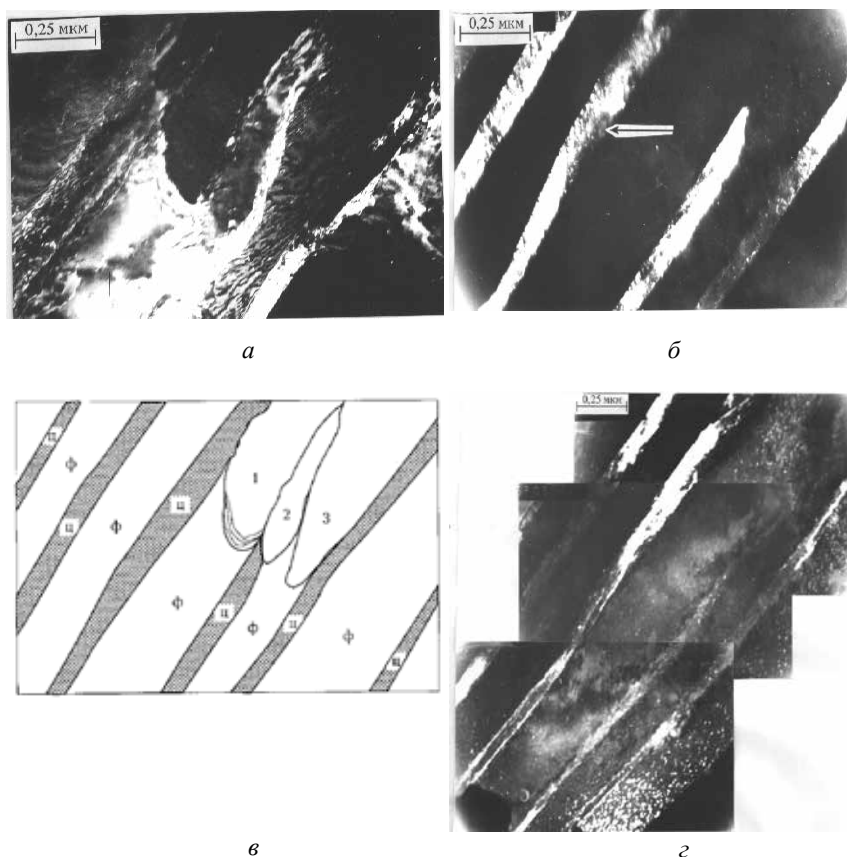


Рис. 10.4. Структура пластинчатого перлита стали У8 после холодной деформации на $\varepsilon = 40\%$:

- a* – темнопольное изображение в общем рефлексе $g=021_c=011_\phi$;
- б* – темнопольное изображение в рефлексе $g=113_c$;
- в* – формирование субзерен в феррите и растворение цементита (схема);
- г* – темнопольное изображение в рефлексе $g=211_c$.

цементитной пластины на межфазной границе произошло зарождение двух ферритных субзерен (рис. 10.4 *a*). Межфазная граница является той общей границей, по которой происходит стыковка ферритных субзерен. Хорошо видно, что край цементитной пластины примыкает к общей части границы двух субзерен (1 и 2 на схеме рис.10.4 *в*). Можно

предположить, что вблизи субзеренной границы происходит усиленный отток углерода из цементитной пластины, вплоть до полного ее растворения. Подобное явление диссоциации цементита при пластической деформации наблюдали в работах [14-16]. Настоящее электронно-микроскопическое исследование показало, что частичное растворение цементитной пластины в процессе пластической деформации сопровождается выделением мелкодисперсных карбидных частиц внутри ферритных ламелей (рис.10.4 *з*). На темнопольном изображении на рис.10.4 *з* в рефлексе цементита $(211)_{\text{ц}}$ видно, что в отражающем положении находится как пластина цементита, так и часть мелкодисперсных карбидных выделений.

Дисперсные карбидные частицы распределены в феррите неравномерно, их плотность заметно выше в местах расположения ферритных субзерен и других дефектов, а также вблизи межфазной границы. Декорирование межфазной границы карбидами приводит к тому, что дифракционный контраст по толщине цементитной пластины становится неоднородным (рис. 10.4 *з*). На рис. 10.4 *б* стрелкой показана серия параллельных полос в цементитной пластине, также декорированных дисперсными карбидами. Направление полос на плоскости фольги $(31\bar{3})_{\text{ф}}$ совпадает с кристаллографическим направлением $[110]_{\text{ф}}$. Это направление может являться следом плоскости $(\bar{1}01)_{\text{ф}}$, которая в цементитных координатах соответствует плоскости $(\bar{1}03)_{\text{ц}}$. В свою очередь, плоскость $(\bar{1}03)_{\text{ц}}$ была нами определена как плоскость залегания планарных дефектов [11, 12]. На рис. 10.4 *б* также видно, что межфазная граница имеет зубчатую форму, зубчики соответствуют полосам в цементите. Можно предположить, что облегчение оттока углерода по дефектным плоскостям приводит к образованию тонких ферритных прослоек в цементите вблизи дефектных плоскостей. Новые межфазные поверхности являются в свою очередь местами выделения мелкодисперсных карбидов.

В ряде перлитных колоний процесс растворения областей цементитных пластин вблизи планарных дефектов происходит более активно (рис. 10.5). На темнопольном изображении в рефлексе $(\bar{1}\bar{2}1)_{\text{ц}}$ видно, что ферритные прослойки в цементитной пластине значительно расширяются, их толщина составляет $\sim 25\text{-}30$ нм (рис.10.5 *б*). В дан-

ной перлитной колонии сохранилась ориентационная связь между цементитом и ферритом, реализовались о.с. П-П. На плоскости фольги $(3\bar{5}9)_\phi$ след плоскости планарного дефекта совпадает с кристаллографическим направлением $[\bar{1}32]_\phi$, которое, в свою очередь, практически совпадает (отличается менее, чем на 5°) со следом плоскости $(3\bar{2}4)_\phi$. Плоскость $(3\bar{2}4)_\phi$ параллельная плоскости $(101)_\pi$ является также плоскостью залегания планарных дефектов в цементите [18, 19]. Вблизи дефектов диффузионные процессы протекают более интенсивно, что приводит к появлению новых ферритных областей, примыкающих к уже образовавшимся ферритным прослойкам (рис.10.5 в). По образовавшимся широким ферритным каналам внутри цементитных пластин дислокации свободно проходят из одной ферритной ламели в другую. На рис.10.5 а видно, что дислокационная полоса скольжения проходит как через цементитные, так и ферритные пластины.

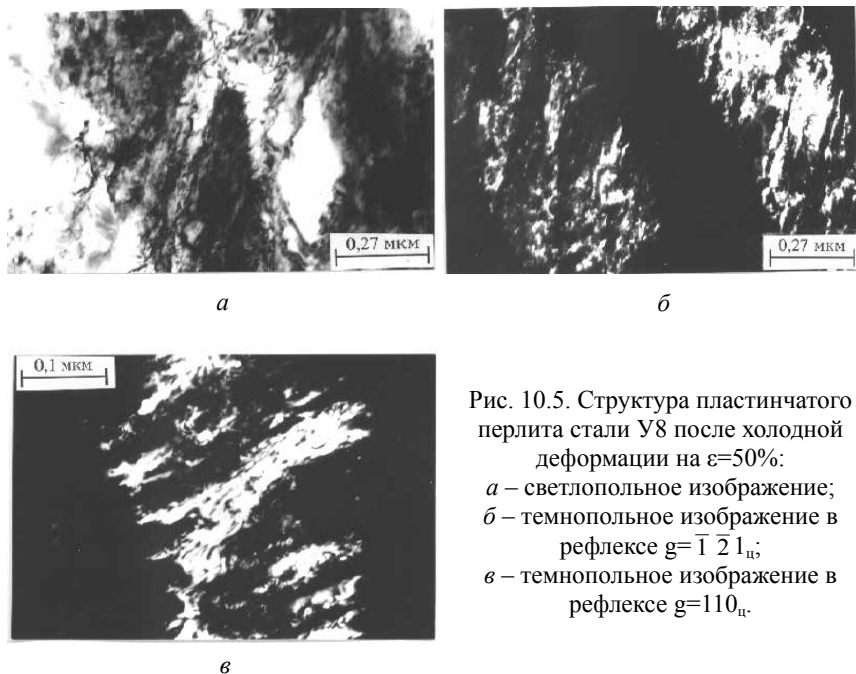


Рис. 10.5. Структура пластинчатого перлита стали У8 после холодной деформации на $\epsilon=50\%$:
 а – светлопольное изображение;
 б – темнопольное изображение в рефлексе $g=\bar{1}\bar{2}1_\pi$;
 в – темнопольное изображение в рефлексе $g=110_\pi$.

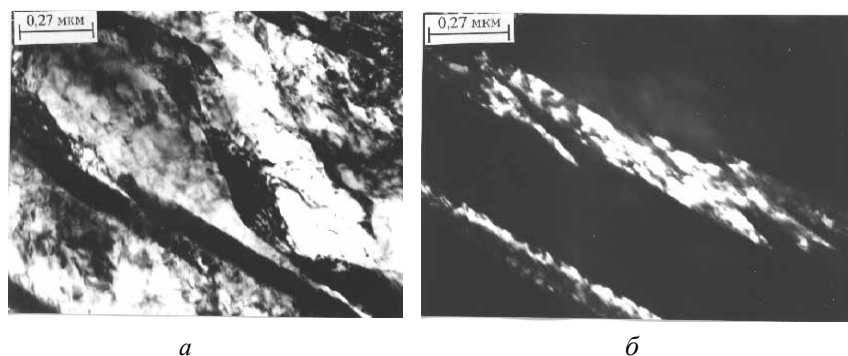


Рис. 10.6. Дислокационная структура пластинчатого перлита после холодной деформации на $\varepsilon=30\%$:
 а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $g=201_c$.

На рис. 10.6 представлен фрагмент микроструктуры перлитной колонии после холодной пластической деформации на $\varepsilon=30\%$. На рис.10.6 б хорошо виден сдвиг одной части цементитной пластины относительно другой, который проходит по нескольким параллельным плоскостям. Ширина полосы сдвига составляет $\sim 0,25$ мкм. След плоскости, по которой происходит сдвиг одной части цементитной пластины относительно другой, на плоскости фольги $(100)_f$ совпадает с кристаллографическим направлением $[011]_f$. Это направление является проекцией плоскости $(0\bar{1}1)_f$ на плоскость фольги $(100)_f$. Поскольку в данной перлитной колонии реализовался вариант о.с. Багаряцкого с плоскостью габитуса $(001)_c \sim \parallel (\bar{1}2\bar{1})_f$, плоскость $(0\bar{1}1)_f$ совпадает с плоскостью $(100)_c$. Плоскость $(100)_c$ является плоскостью, по которой часто экспериментально наблюдается разрушение цементита [10]. Отметим, что при сдвиге цементитной пластины мы не наблюдали образования микротрещин. На светлопольном изображении (рис.10.6 а) видно, что разлом происходит в поле напряжений мощной дислокационной полосы скольжения, пересекающей несколько ферритных ламелей. Части ферритных пластин, примыкающие к области сдвига, сильно разориентированы. Таким образом, полоса скольжения создает напряжения достаточные для образования скола цементитной пластины по плоскостям $(100)_c$.

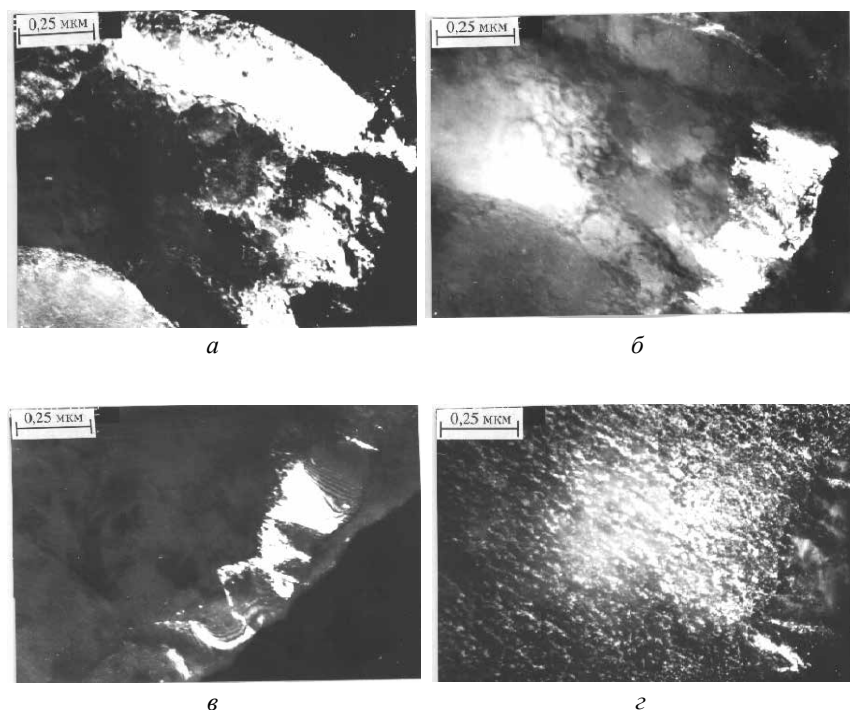


Рис. 10.7. Структура пластинчатого перлита стали У8 после холодной деформации на $\varepsilon=50\%$ ($a - г$ – одно место):

- a – темнопольное изображение в рефлексе $g=101_{\phi}$;
- $б$ – темнопольное изображение в рефлексе $g=1 \bar{2} 1_{\psi}$;
- $в$ – темнопольное изображение в рефлексе $g=200_{\psi}$;
- $г$ – темнопольное изображение в рефлексе $g=301_{\psi}$.

При деформации $\varepsilon > 40\%$ в ряде колоний пластинчатая структура перлита разрушается. С увеличением степени деформации доля таких колоний возрастает. На рис. 10.7 $a, б$ видно большое поле феррита размером 0,8–1 мкм, что существенно превышает межпластиночное расстояние в исходном перлите. В феррите сформировалось много малоугловых границ приблизительно перпендикулярных бывшим межфазным границам. На темнопольном изображении в рефлексе $(200)_{\psi}$ хорошо видно, что большая часть пластин цементита уже растворилась (рис. 10.7 $в$). В рефлексе $(101)_{\phi}$ (см. рис. 10.7 a) в отражающем

положении находятся как некоторые из субзерен феррита, так и фрагменты ранее принадлежащие цементитной пластине. Формирующиеся ферритные мостики в цементитной пластине представляют собой продолжение субзерен в феррите. Контраст вдоль цементитной пластины неоднороден, что свидетельствует о разориентации одной части пластины относительно другой (рис.10.7 *з*). Субграница в феррите (рис.10.7 *а*) продолжается внутри цементитной пластины и разделяет разориентированные области внутри цементитной пластины. В ферритной матрице присутствуют мелкодисперсные карбиды (см. рис.10.7 *з*). Более высокая плотность мелкодисперсных карбидных выделений наблюдается на дислокационных субграницах.

Как было показано в [25, стр. 206], в грубопластинчатом перлите, полученном при температуре распада 650-700°C между ферритом и цементитом реализуются преимущественно о.с. П-П, тогда как в тонкопластинчатом (температура распада 480-550°C) – о.с. Багаряцкого. В настоящем исследовании при анализе ориентационной связи между ферритом и цементитом в 20 перлитных колониях только в одном случае реализовывались о.с. Багаряцкого по соотношению (10.2), во всех остальных – о.с. П-П по соотношению (10.1). Наиболее часто обсуждаемый в литературе [2, 10] механизм сбросообразования и ротационной пластичности, применим, как нам кажется, для объяснения процессов разворотов и фрагментации элементов структуры тонкопластинчатого перлита. Аналогично тому, как показано в ряде других работ [10], нами определено, что деформация в феррите идет вдоль плоскостей скольжения $\{110\}_{\phi}$ и $\{112\}_{\phi}$ в направлении $\langle 111 \rangle_{\phi}$, т.е. в обычных системах скольжения ОЦК-решетки железа при комнатной температуре. Отметим, что двойникование в феррите при исследованных степенях деформации не наблюдалось. В предлагаемых моделях формирование полос сброса происходит в той плоскости активного скольжения в ОЦК-решетке феррита, которая параллельна плоскости межфазной границы феррит/цементит. Плоскостью межфазной границы в тонкопластинчатом перлите, где реализуются о.с. Багаряцкого, является плоскость $(112)_{\phi}$, т.е. типичная плоскость скольжения в ОЦК-решетке. В большинстве изученных нами колоний грубопластинчатого перлита реализуется вариант о.с. П-П с плоскостью межфазной границы $(\bar{2} \ 1 \ 5)_{\phi}$, которая не является плоскостью скольжения дислокаций с вектором Бюргерса $b = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ в феррите, поэтому в настоящем исследовании не наблюдали пластической деформации вдоль межфазной границы. С на-

шей точки зрения предлагаемые модели сбросообразования не применимы к описанию структурных изменений в грубопластинчатом перлите при пластической деформации.

Вопрос о растворении цементитных пластин в процессе холодной пластической деформации обсуждался в ряде работ [10], а в последнее десятилетие нашел свое экспериментальное подтверждение [14, 15, 26] при изучении атомного распределения углерода в перлите при деформации. В нашем эксперименте растворение цементитных пластин начинается со степени деформации $\varepsilon \sim 30\%$, а при $\varepsilon \sim 50\%$ в большей части перлитных колоний растворение цементитных пластин происходит в значительной степени. Вынос углерода из цементитных пластин наиболее активно происходит вблизи дефектных образований в феррите и цементите. В феррите такими дефектами являются дислокационные субграницы. В частности, на рис. 10.7 вблизи границы между двумя субзернами произошло полное растворение части цементитной пластины уже при деформации на $\varepsilon \sim 30\%$. Растворение цементита вблизи границ субзерен феррита видно также на рис. 10.7 а при деформации на $\varepsilon \sim 50\%$. Нами обнаружено ускоренное растворение цементита вблизи планарных дефектов, которые присутствовали в структуре цементитных пластин недеформированного пластинчатого перлита. Такое растворение приводит к формированию характерной слоистости в структуре частично растворившейся цементитной пластины (см. рис. 10.7, $\varepsilon \sim 50\%$). Кроме того, образование ферритных прослоек увеличивает длину линии скольжения в феррите и обеспечивает скольжение дислокаций через несколько ферритных ламелей, в том числе и по плоскостям, не параллельным плоскости планарных дефектов.

В [16, 17] установлено, что при растворении цементитных пластин в процессе пластической деформации происходит увеличение концентрации углерода в ферритной составляющей до ~ 3 ат.%, что намного превышает равновесное значение, которое при 723°C составляет 0,07 ат.%. Автор [14] полагает, основываясь на данных ЯГР исследований, что избыточный углерод в ферритной составляющей перлита сегрегирует на дислокациях и дислокационных скоплениях. Однако оценки, проведенные в [10], показали, что весь избыточный углерод не может находиться в атмосферах на дислокациях, часть его остается в твердом растворе α -железа. Методом измерения параметров амплитудной зависимости внутреннего трения при комнатной температуре [26] было установлено, что пластическая деформация кручением патен-

тированной стали У8 приводит к диссоциации цементита и переходу атомов углерода в феррит, при этом содержание углерода в цементите снижается до 16 ат.%. В нашем исследовании мы обнаружили, что процесс растворения цементитных пластин сопровождается выделением внутри ферритных ламелей мелкодисперсных карбидных частиц (см. рис. 10.5, 10.7). Плотность их выше вблизи дефектов (дислокации, субграницы, межфазные границы) и увеличивается с ростом степени деформации. Можно предположить, что если концентрация углерода в феррите по сравнению с равновесной и увеличивается, то незначительно; основная же доля углерода, вышедшего из цементитных пластин, находится не в твердом растворе, а в виде мелкодисперсных карбидных выделений. Аналогичное явление мы наблюдали [20, 21] при изучении процесса сфероидизации пластинчатого перлита в процессе отжига. Растворение цементитных пластин и перенос углерода через ферритную матрицу к растущим глобулярным карбидам также происходил с образованием в феррите мелкодисперсных карбидных частиц.

Таким образом, уже на ранних стадиях пластической деформации ($\varepsilon \sim 10\%$) грубопластинчатого перлита происходит формирование субзеренной структуры в ферритной составляющей. Установлено, что передача деформации из одной ферритной ламели в другую осуществляется пересечением цементитной пластины по плоскостям $(\bar{1}03)_{\text{ц}} \parallel (\bar{1}01)_{\text{ф}}$, параллельным плоскостям планарных дефектов. Показано, что при степенях деформации $\varepsilon \geq 40\%$ в перлите происходит растворение цементитных пластин с преимущественным выносом углерода вблизи планарных дефектов в цементите и дислокационных субграниц в феррите. Обнаружено, что процесс растворения цементитных пластин сопровождается выделением внутри ферритных ламелей мелкодисперсных карбидных частиц.

Эволюция структуры перлита при холодной пластической деформации подробно рассмотрена также в монографии [27]. Наши результаты достаточно хорошо согласуются с результатами, изложенными в [27].

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" № 01201463331).

Глава 11. ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТИТА В ЗЕРНИСТОМ ПЕРЛИТЕ

И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина

*ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
labmet@imp.uran.ru*

Углеродистые легированные инструментальные и шарикоподшипниковые стали со структурой зернистого перлита широко применяются в машиностроении. Такая структура отличается удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, обеспечивает предельную обрабатываемость резанием и хорошую пластичность стали при холодной пластической деформации [1]. Несмотря на широкое практическое применение, существует небольшое количество работ по исследованию микроструктуры, свойств зернистого перлита и их изменению в зависимости от степени деформации [2-6].

В главе 11 представлены результаты изучения закономерностей изменения микроструктуры ферритной и карбидной составляющих при увеличении степени холодной пластической деформации от 30 до 65% с использованием электронной сканирующей и просвечивающей (ТЭМ) микроскопии. Детальный ТЭМ анализ, позволил определить характеристики (плоскость и вектор сдвига) дефектов упаковки, вектор Бюргерса и плоскость скольжения дислокаций. Методом наноиндентирования получены результаты измерения твердости и модуля Юнга цементита в деформированной структуре зернистого перлита и проведено сопоставление с данными для ферритной матрицы.

11.1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на образцах углеродистой эвтектоидной стали У8, содержащей 0.8 % С, 0.18 % Мn, 0.22 % Si, 0.17 % Cr, 0.12 % Ni, 0.10 % Cu. Тонкую структуру перлита в исходном состоянии (после сфероидизирующего отжига) и в деформированном состоянии (после холодной прокатки на 34, 47, 52, 65 %) изучали электронно-микроскопическим методом с использованием микроскопа JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований изготавливали по стандартным методикам.

Металлографическое исследование распределения карбидных частиц по размерам и составу в них углерода проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6480LV с применением микрорентгеноспектрального анализа. Диаметр зонда при сканировании по поверхности шлифа составлял порядка 0.2 мкм, поэтому для достаточно крупных карбидов порядка 2 мкм точность определения относительной концентрации углерода можно считать достаточно надежной. Гистограммы распределения карбидных частиц по размерам строили с использованием программы ThixometPRO.

Индентирование образцов проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU. Модуль упругости определяли при вдавливании ЕIT/(1-vs2) при следующих параметрах нагружения: максимальная нагрузка 2000 мН, время нагружения 33 сек, время выдержки при заданной нагрузке 5 сек, время разгрузки 33 сек. Погрешность измерений определяли с доверительной вероятностью $p=0,95$.

11.2. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

На рис.11.1 представлено СЭМ изображение структуры зернистого перлита в исходном состоянии (после сфероидизирующего отжига (рис.11.1 *а*)), а также после деформации на 52% (рис. 11.1 *б*).

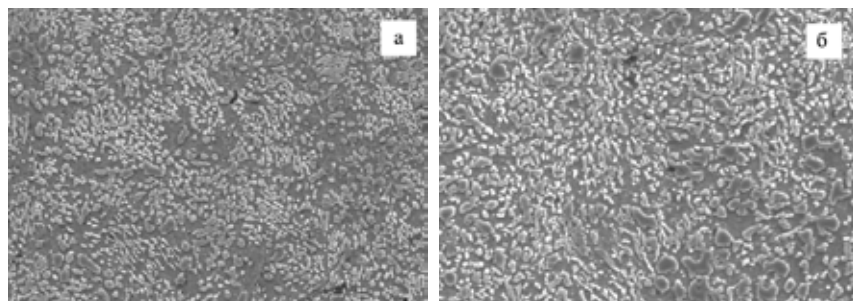


Рис.11.1. Структура зернистого перлита:
а - в исходном состоянии, *б* – при степени деформации $\varepsilon \sim 52\%$, $\times 1000$

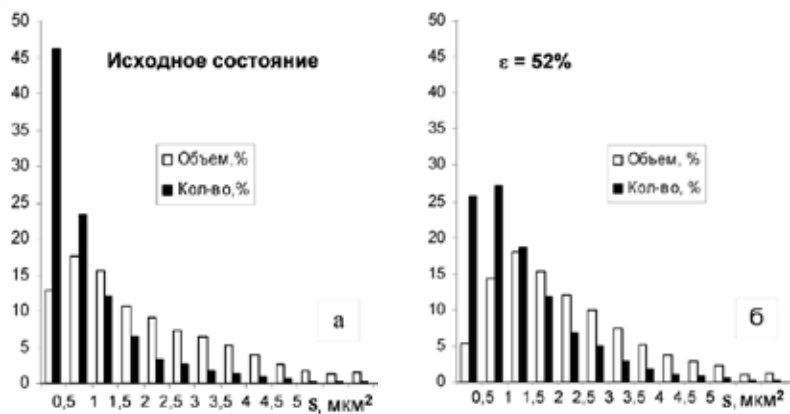


Рис.11.2. Гистограммы распределения карбидных частиц по размерам для зернистого перлита в *а* – исходном состоянии, *б* – после деформации зернистого перлита ($\varepsilon=52\%$)

На рис. 11.2 приведены гистограммы распределения карбидных частиц по объемной доле и количеству частиц для выбранного интервала значений площади частиц (с шагом $0.5 \mu\text{м}^2$), представленных на рис.11.1. В исходном состоянии максимальное значение функции распределения карбидов по объемной доле составляет величину $\sim 17\%$ и приходится на интервал размеров карбидов $0.5 - 1.0 \mu\text{м}^2$. Максимальное значение функции распределения по количеству карбидных частиц составляет $\sim 47\%$ и соответствует размеру карбидов $\sim 0.5 \mu\text{м}^2$ (рис.11.2 *а*). После деформации на 52% ширина функции распределения увеличивается (рис.11.2б). Положение максимума функции распределения по объему карбидных частиц смещается в область больших размеров частиц, порядка $1.0 - 1.5 \mu\text{м}^2$. Значение этой функции в точке максимума существенно не изменяется. Положение максимума функции распределения по количеству частиц смещается в область размеров $0.5 - 1.0 \mu\text{м}^2$, значение функции в точке максимума уменьшается до 27% .

С помощью микрорентгеноспектрального анализа для частиц крупного размера площадью порядка $4-6 \mu\text{м}^2$ с достаточной точностью можно оценить содержание углерода. Установлено, что в исходном состоянии значение концентрации углерода (усредненное по размерам больших карбидов) составляет величину порядка 4.0 в относи-

тельных единицах. После деформации на 52% средняя концентрация углерода в карбидных частицах равна значению 2.9 в тех же самых относительных единицах. Таким образом, после деформации на 52% среднее значение концентрации углерода в ряде крупных карбидных частицах уменьшается на 27.5%.

11.3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Исходное состояние. На рис.11.3 *а* представлено электронно-микроскопическое изображение структуры зернистого перлита. Частицы цементита преимущественно эллипсоидальной формы имеют кристаллографическую огранку (показано стрелкой), межфазная граница свободна от дислокаций. Размер ферритных зерен в среднем сопоставим с размером карбидных частиц. Однако встречаются как очень мелкие, так и очень крупные ферритные зерна размером до 10 мкм (рис.11.3 *б*). Отдельные дислокации объединены в полигональные сетки или образуют малоугловую границу внутри ферритного зерна (рис.11.3 *в*).

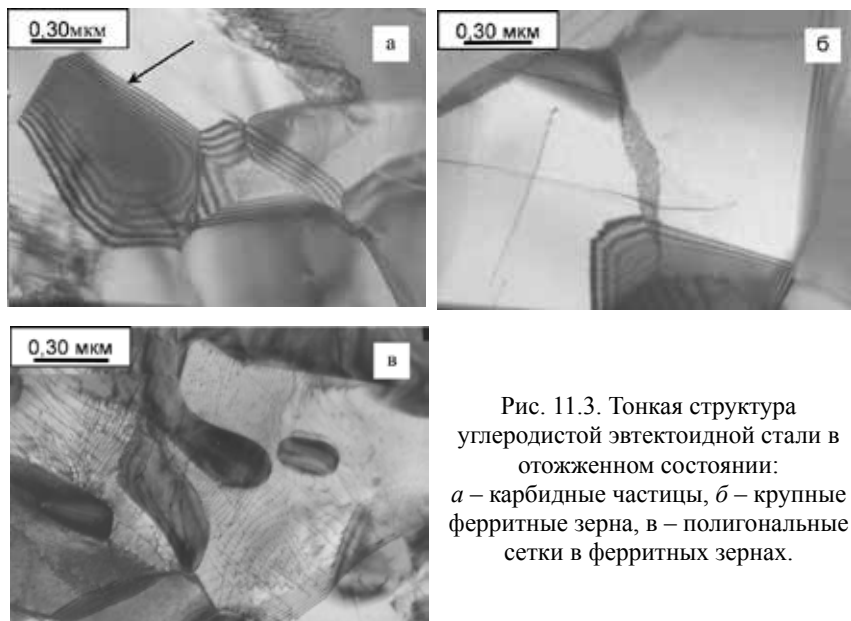


Рис. 11.3. Тонкая структура углеродистой эвтектоидной стали в отожженном состоянии:
а – карбидные частицы, *б* – крупные ферритные зерна, *в* – полигональные сетки в ферритных зернах.

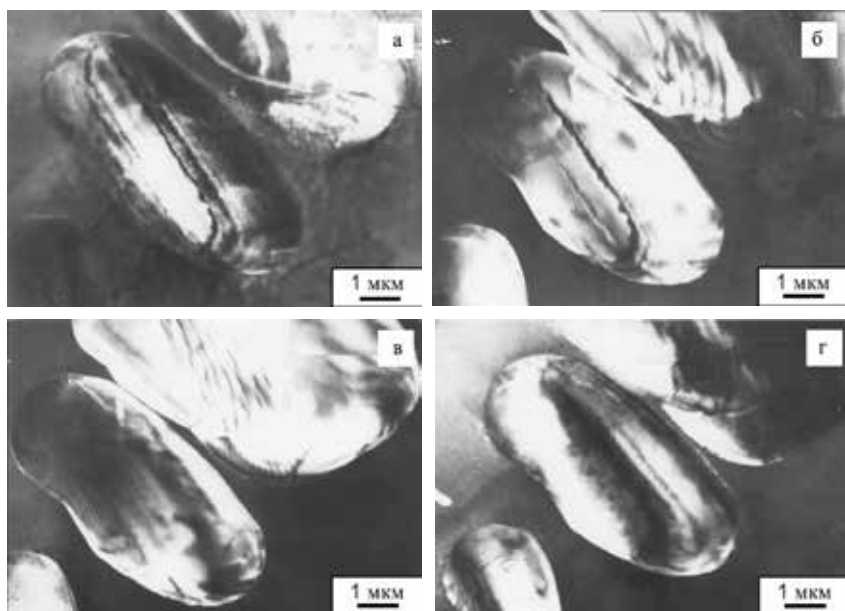


Рис.11.4. Фрагмент структуры зернистого перлита:

a - светлопольное изображение; темнопольные изображения в карбидных рефлексах $g = 211$ (*б*), $g = 201$ (*в*); $g = 103$ (*г*)

На рис.11.4 представлен фрагмент структуры, содержащий несколько карбидных частиц эллиптической формы, длинные оси которых параллельны между собой. На темнопольных изображениях (рис.11.4 б-г), полученных в трех различных карбидных рефлексах $g=211$, 201, 103, одновременно все карбиды находятся в отражающем положении, что свидетельствует об их единой ориентировке. На рис.11.5 *a* представлено светлопольное изображение фрагмента микроструктуры, содержащего карбидные частицы. Темнопольное изображение (рис. 11.5 б) получено в карбидном рефлексе. Как и на рис. 11.4, одновременно все карбидные частицы находятся в отражающем положении. Экспериментально определена ориентационная связь (ОС) между цементитом и ферритом. На рис. 11.5 *в* представлена совместная электронограмма феррита и цементита, по которой была определена ОС между ними: $[01\bar{1}]_ц \parallel [211]_ф$, $(2\bar{1}\bar{1})_ц \parallel (\bar{1}\bar{5}\bar{7})_ф$. По экспериментально определенным ОС была построена совместная стереографиче-

ская проекция двух фаз, из которой следовало, что между ферритом и карбидными частицами реализуются ОС Питча. Наличие ОС между ферритом и цементитом в зернистом перлите обусловлено способом его получения путем длительного отжига пластинчатого перлита. В работах [5, 6, 7] была исследована эволюция пластинчатого перлита в процессе отжига. Было установлено, что даже при длительном отжиге (более 30 часов) сохраняется ориентационная связь между сфероидизированным цементитом и ферритной матрицей, совпадающая с ОС между структурными составляющими пластинчатого перлита.

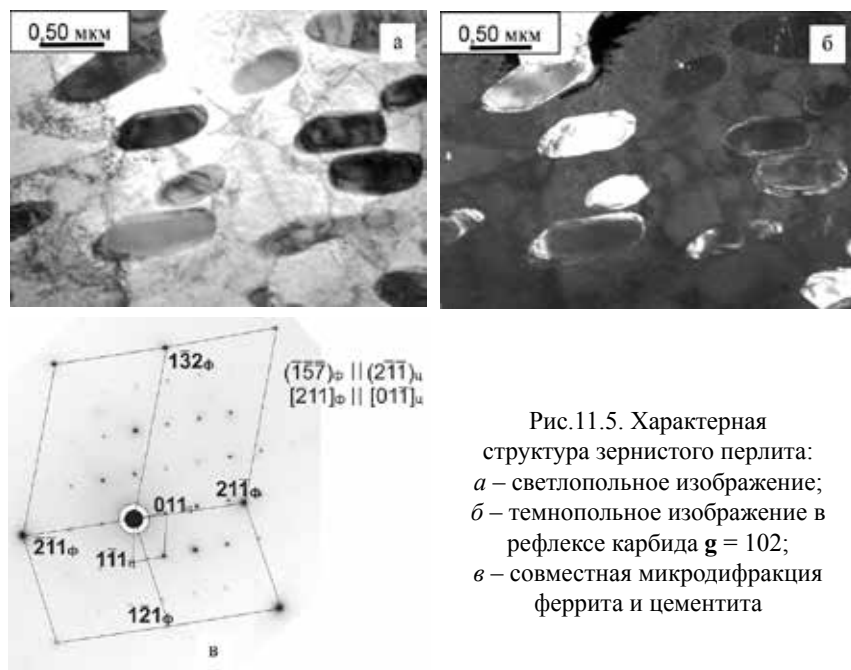


Рис.11.5. Характерная структура зернистого перлита:
 а – светопольное изображение;
 б – темнопольное изображение в рефлексе карбида $g = 102$;
 в – совместная микродифракция феррита и цементита

Деформация 34-65%. При небольшой степени деформации $\varepsilon=34\%$ в феррите происходит процесс накопления дислокаций, типичная структура изображена на рис.11.6. Дислокации распределены достаточно однородно в пределах ферритных зерен (показано контуром на рис.11.6а). Можно отметить несколько повышенную плотность дислокаций вблизи границ ферритных зерен. При увеличении степени деформации до $\varepsilon=47\%$ в некоторых ферритных зернах формируется яче-

истая структура, образуются размытые объемные границы областей, внутри которых плотность дислокаций сравнительно невелика (рис.11.6 б). На рис.11.6 в. представлена микродифракция с выделенного на рис.11.6 а участка. Рефлексы на микродифракции можно объединить в три группы, относящиеся к различным ориентировкам внутри выделенной ферритной области. Оси зон разориентированы на углы $10-35^\circ$ вокруг общего направления $[110]_f$. При дальнейшем увеличении степени деформации до 52-65% в феррите происходит перестройка ячеистой структуры в микрополосовую. Наблюдается неравноосность ферритных зерен, обусловленная, по-видимому, развитием текстуры прокатки, однако текстура выражена не так ярко, как в однофазных материалах.

Рассмотрим изменения, которые происходят в карбидных частицах с увеличением степени деформации до 47%. На рис.11.7 представлены различные типы дефектной структуры в карбидных частицах после деформации на 34%. На темнопольном изображении (рис.11.7 а) видна нижняя часть крупной эллипсовидной частицы. Разориентация верхней части частицы значительно отклоняется от ее нижней части, так что в рефлексе $g=111_c$ в отражающем положении находится только нижняя часть. Граница, разделяющая эти части, имеет ступенчатую форму (показана стрелкой на рис.11.7 а). В нижней части частицы виден размытый экстинкционный контур, свидетельствующий о слабой разориентации одной части карбида относительно другой. На рис.11.7 б видно, что контур, разделяющий частицу на две части, имеет четкую границу, что свидетельствует о начальной стадии разделения карбидной частицы на две частицы. Одной из причин, которая приводит к разориентации фрагментов внутри карбидной частицы, может быть неоднородное распределение дислокаций в феррите. Дислокации в феррите, остановленные на межфазной границе феррит/цементит, создают напряжения внутри карбидной частицы, что приводит к изгибу одной ее части относительно другой. Правильная эллипсовидная форма карбидов во многих случаях нарушается, внутри карбидных частиц образуются перешейки (показано линией на рис 11.7 в). Межфазная граница феррит/цементит становится ступенчатой, появляются канавки, выемки, свидетельствующие об уходе углерода с поверхности карбидов в ферритную матрицу.

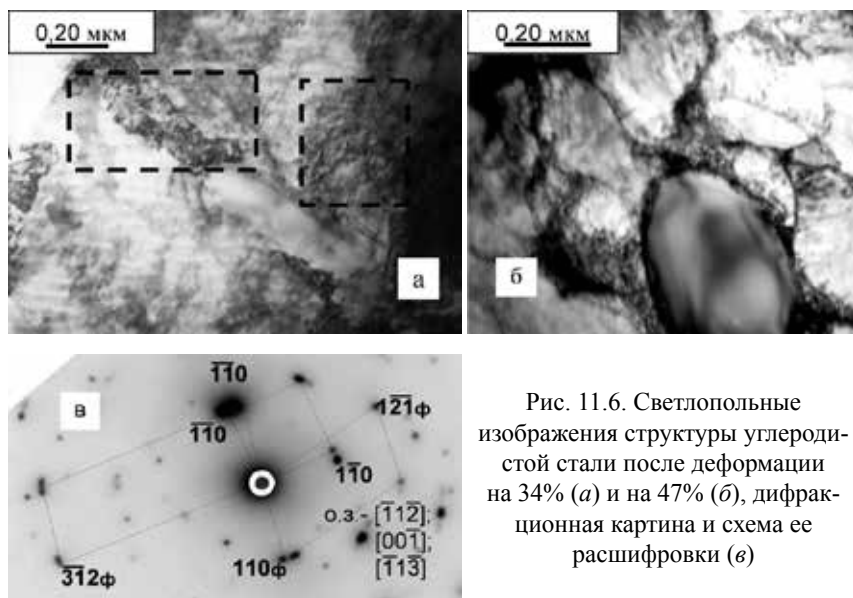


Рис. 11.6. Светлопольные изображения структуры углеродистой стали после деформации на 34% (а) и на 47% (б), дифракционная картина и схема ее расшифровки (в)

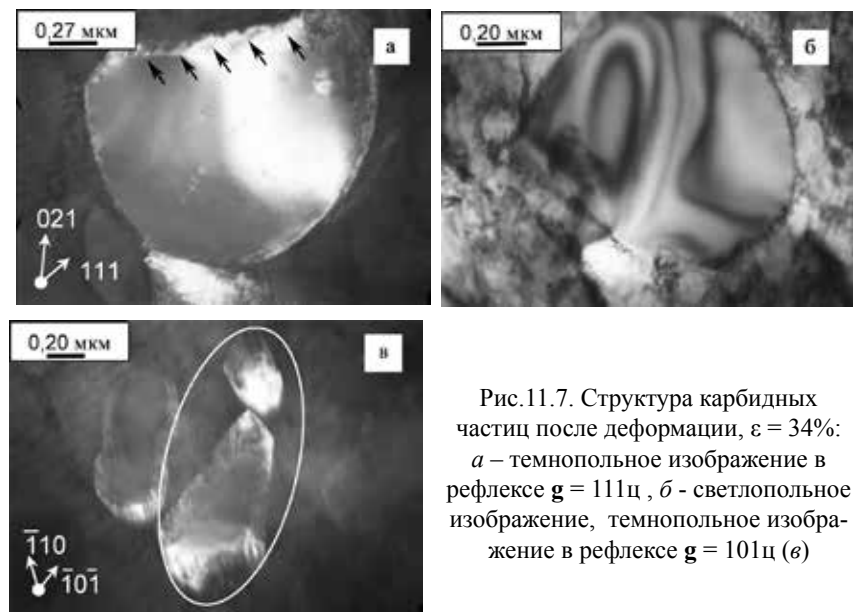


Рис.11.7. Структура карбидных частиц после деформации, $\epsilon = 34\%$: а – темнопольное изображение в рефлексе $g = 111$ ц, б - светлопольное изображение, темнопольное изображение в рефлексе $g = 101$ ц (в)

Углерод, выделяющийся в процессе частичного растворения карбидов при деформации, коагулирует в виде мелкодисперсных карбидов, которые выделяются на дефектах в феррите или на межфазной границе феррит-цементит (Рис. 11.8). Их ориентация не совпадает с ориентировкой крупного карбида. При деформации 34 и 47% мы наблюдаем только начальные стадии этого процесса. Размер мелкодисперсных глобулярных карбидов составляет величину ~ 0.02 мкм.

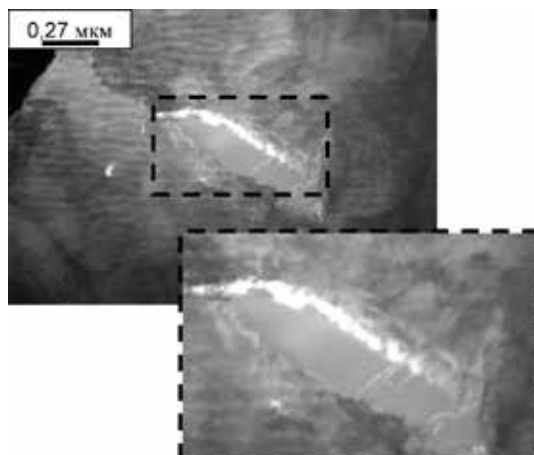


Рис. 11.8. Мелкодисперсные карбиды на межфазной границе, темнопольное изображение в рефлексе $g = 111_c$

На рис. 11.9 представлены ТЭМ изображения двух протяженных дефектов упаковки (ДУ) и дислокаций (Д), полученные при различном угле наклона гониометра. Дефекты упаковки, расположенные в параллельных плоскостях, зарождаются на межфазной границе феррит/цементит и распространяются внутрь карбида. Дислокации (Д) зарождаются от уступа на межфазной границе, который помечен стрелкой на рис. 11.9 а. Дефекты упаковки останавливаются внутри карбида из-за взаимодействия частичных дислокаций с дислокациями (Д). В рефлексе $g = \bar{3} \bar{1} 2_c$ наблюдается однородный по интенсивности контраст от дефекта упаковки (вставка на рис. 11.9 а), состоящий из системы полос, параллельных линии пересечения $[100]$ плоскости ДУ с плоскостью фольги (направление линии пересечения показано пунктиром на электронограмме, рис. 11.9 б, которая соответствует ТЭМ изображению на рис. 11.9 а).

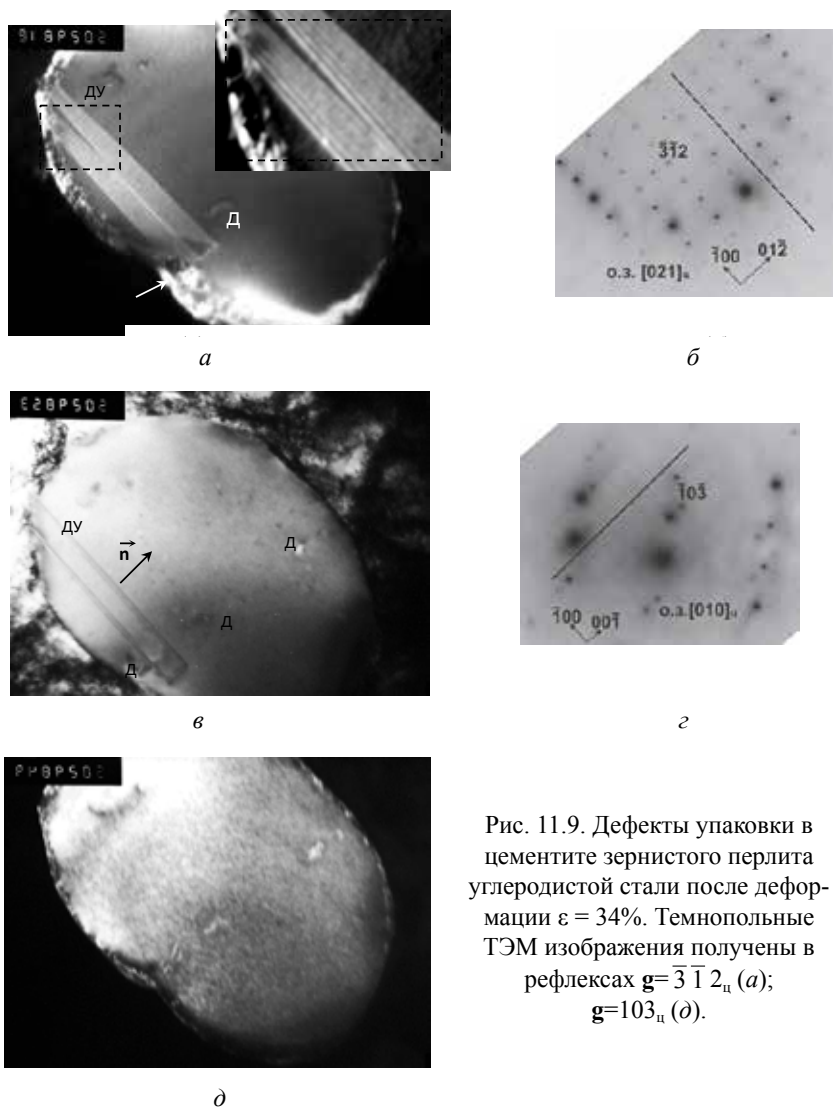


Рис. 11.9. Дефекты упаковки в цементите зернистого перлита углеродистой стали после деформации $\varepsilon = 34\%$. Темнопольные ТЭМ изображения получены в рефlekсах $g = \bar{3}12_c$ (а); $g = 103_c$ (г).

На светлопольном изображении (рис. 11.9 в) дефекты упаковки вырождаются в линии, т.е. плоскость ДУ перпендикулярна плоскости изображения. Нормаль n к плоскости ДУ совпадает с направлением $[001]$, отмеченным на электронограмме, рис. 11.9 г, сплошной линией. Таким

образом, плоскость дефектов упаковки совпадает с плоскостью $(001)_{\text{ц}}$. На рис. 11.9 *д* приведено темнопольное изображение, полученное в рефлекс $\mathbf{g}=103_{\text{ц}}$. В этом рефлексе условие $\mathbf{g}\mathbf{b}=0$ выполняется как для ДУ, так и для частичных дислокаций. Таким образом, вектор сдвига, определяющий дефект упаковки, и вектор Бюргерса частичных дислокаций равен $\mathbf{b}=\alpha[010]$, где α , коэффициент, лежащий в интервале $0<\alpha<1$. Для частичного сдвига, определяемого вектором $\mathbf{b}=\alpha[010]$ в рефлексе $\mathbf{g}=\bar{3}\bar{1}2_{\text{ц}}$ (рис. 11.9 *а*) выполняется условие $\mathbf{g}\mathbf{b}=\alpha$, где α – дробное число, что соответствует наблюдаемому полосчатому контрасту на ДУ.

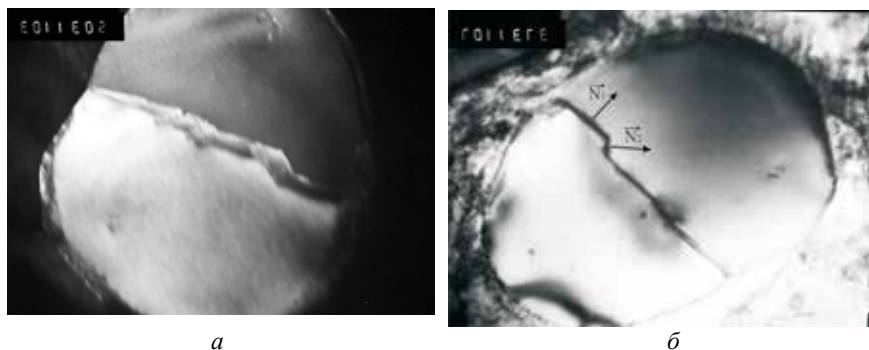


Рис. 11.10. – Дефект упаковки с изломом в цементите зернистого перлита углеродистой стали после деформации $\varepsilon = 34\%$. Темнопольное ТЭМ изображение получено в рефлексе $\mathbf{g}=121$ (*а*); светлопольное изображение (*б*); электронограмма (*в*).

На рис. 11.10 показано ТЭМ изображение полосы ДУ с несколькими ступенчатыми изломами. На светлопольном изображении (рис.11.10 *а*) видно, что ступени имеют различную высоту и протяженность. На линии пересечения двух плоскостей ДУ часто наблюдаются дислокации. При наклоне оси гониометра на 30° поверхность ДУ вырождается в линию, составляющие ее плоскости перпендикулярны плоскости изображения (рис.11.10 *б*). Нормали \mathbf{N}_1 и \mathbf{N}_2 , проведенные к прямолинейным участкам линии ДУ отмечены на микродифракции (рис. 11.10 *в*) пунктирными лини-

ями 1 и 2 соответственно. Нормаль N_1 совпадает с направлением $[001]$, а направление, параллельное N_2 , близко к направлению $[\bar{1}11]$. Таким образом, ДУ принадлежит одновременно двум плоскостям (001) и $[\bar{1}11]$.

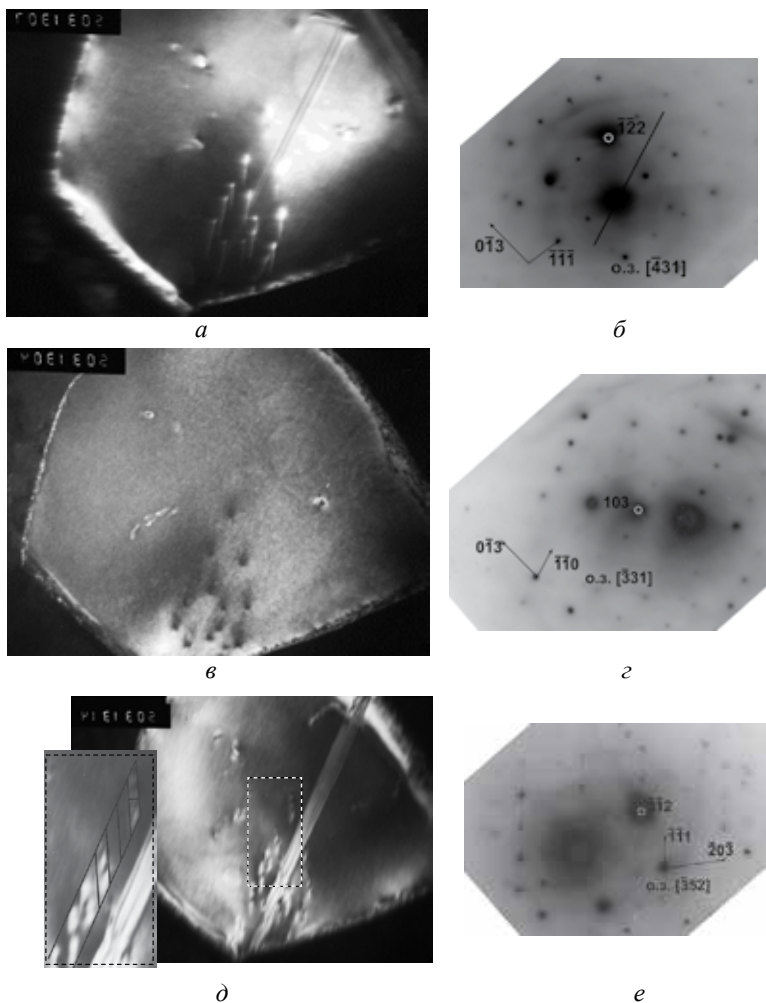


Рис.11.11. Микроструктура в цементите зернистого перлита углеродистой стали после деформации $\varepsilon = 34\%$. Темнопольные изображения получены в рефлексах $g=12\bar{2}_n$ (a); $g=103_n$ (в); $g=\bar{3}\bar{1}2$ (д). Электрограммы (б, з, е) соответствуют темнопольным изображениям (a, в, д).

На рис. 11.11 приведено ТЭМ изображение микроструктуры карбида в зернистом перлите углеродистой стали после деформации $\varepsilon = 34\%$. Внутри карбида от одной из межфазных границ феррит/цементит до противоположной границы расположен дефект упаковки (ДУ). Кроме ДУ, в карбиде наблюдаются также дислокации, помеченные (Д) на рис. 11.11 *а*. Дислокации имеют приблизительно одинаковое направление оси и контраст на всех исследованных темнопольных изображениях, они принадлежат одной системе скольжения. Четыре дислокации, помеченные 1-4 на рис. 11.11 *а*, лежат в одной плоскости скольжения, т.к. концы выхода дислокаций на верхнюю и нижнюю поверхности фольги лежат на одной прямой. На плоскости фольги с нормалью $[\bar{4}31]$ след плоскости скольжения дислокаций 1-4 параллелен линии пересечения плоскости ДУ с плоскостью фольги и совпадает с направлением $[340]^*$. Это направление показано сплошной линией на рис. 11.11 *б* и в прямой решетке близко к направлению $[110]$. С точностью $\sim 2^\circ$ линия пересечения плоскости (001) с плоскостью фольги близка к направлению $[110]$. Можно считать, что плоскость ДУ и плоскость скольжения дислокаций совпадают с плоскостью (001).

В рефлексе $\mathbf{g}=103_{\text{ц}}$ (рис. 11.11 *в,г*) происходит погасание контраста как на ДУ, так и на дислокациях, выполняется условие $\mathbf{gb}=0$. Вектор Бюргерса полных дислокаций определяется однозначно и равен $\mathbf{b}=\mathbf{b}[010]$. Как и на рис. 11.9, дефект упаковки расположен в плоскости (001) и характеризуется сдвигом $\mathbf{b}=\alpha[010]$, где α – дробное число. Именно для этого сдвига происходит погасание контраста на ДУ в рефлексе $\mathbf{g}=103_{\text{ц}}$, тогда как в рефлексах $\mathbf{g}=11\bar{2}_{\text{ц}}$ (рис. 11.11 *а*) и $\mathbf{g}=\bar{3}\bar{1}2_{\text{ц}}$ (рис. 11.11 *д*) наблюдается полосчатый контраст. В рефлексе $\mathbf{g}=12\bar{2}_{\text{ц}}$ для ДУ выполняется условие $\mathbf{gb}=2\alpha$, в рефлексе $\mathbf{g}=\bar{3}\bar{1}2_{\text{ц}}$ выполняется условие $\mathbf{gb}=\alpha$.

На рис. 11.11 *а* дислокации Д выглядят не расщепленными, т.к. в этом случае велик угол между плоскостью скольжения дислокаций и плоскостью фольги. При наклоне гониометра от 0 до 25° угол между осью зоны и нормалью к плоскости скольжения дислокаций уменьшается, что позволило установить, что дислокации являются расщепленными. На рис. 11.11 *д* (и на врезке к этому рисунку) виден полосчатый контраст, свидетельствующий о расщеплении дислокаций (Д) на две частичные дислокации. По проекции была определена видимая ширина дислокации. Зная угол между осью зоны и нормалью к плоскости скольжения дислокаций, определили ширину расщепления дислокаций

в их плоскости скольжения, которая оказалась равной $d=0,059\pm0,008$ мкм. В соответствии с методом проектирующих плоскостей [8] для определения направлений осей дислокаций (D) в полученной серии электронно-микроскопических снимков были отобраны три плоскости обратной решетки с нормальми \mathbf{n}_i и соответствующие направления проекций линии дислокации \mathbf{p}_i^* в обратной и \mathbf{p}_i прямой решетке при угле наклона α равном 0° , 10° , 25° . Данные приведены в табл. 11.1. В проектирующей плоскости $\mathbf{n}_i = [\mathbf{P}_i \times \mathbf{H}_i]$, построенной на векторах \mathbf{P}_i и \mathbf{H}_i , лежит также и ось дислокации \mathbf{u} . Таким образом, ось дислокации \mathbf{u} совпадает с линией пересечения двух проектирующих плоскостей $\mathbf{u} = [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_j]$. Вычисленные значения \mathbf{u} (табл. 11.1) для трех возможных случаев определяется достаточно надежно с величиной погрешности не превышающей 5% вблизи направления $[010]$. Таким образом, дислокации (D) имеют близкую к винтовой ориентацию.

Таблица 11.1.

Вычисление направления линии дислокаций D , рис. 11.11.

\mathbf{H}_i , \mathbf{P}_i – оси зон и направления проекций осей дислокаций в них;

\mathbf{u} – пространственное направление оси дислокаций.

Угол наклона гониометра	0°	$+10^\circ$	$+25^\circ$
\mathbf{H}_i	$[-431]$	$[-552]$	$[-352]$
\mathbf{P}_i^*	$[-3-40]$	$[-1-10]$	$[-6-42]$
\mathbf{P}_i	$[-0,9 -1 0]$	$[-1 -0,8 0]$	$[-0,9 -1 0,14]$
вычисленные значения			
\mathbf{n}_i	$[\mathbf{P}_1 \times \mathbf{H}_1]$ $[1,05 -1 5,65]$	$[\mathbf{P}_2 \times \mathbf{H}_2]$ $[0,8 -1 5,4]$	$[\mathbf{P}_3 \times \mathbf{H}_3]$ $[7 -1 9]$
\mathbf{u}	$[\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2]$ $[0,2 -1 -0,2]$	$[\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3]$ $[0,1 -1 -0,2]$	$[\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_3]$ $[0,1 -1 -0,2]$

В рамках изотропной теории упругости для дислокации винтовой ориентации ширина расщепления определяется в соответствии с выражением

$$d = \mu b_1^* b_2 / (2\pi\gamma) \quad (11.1),$$

где μ – модуль сдвига, b_1 , b_2 – длины векторов Бюргерса частичных дислокаций, γ – энергия дефекта упаковки. Для $b_1=b_2=b/2$ и модуля сдвига, равного $\mu=74$ ГПа [9], была оценена энергия ДУ, связывающая частичные дислокации $\gamma \sim 12,8$ мДж/м².

С ростом степени пластической деформации в карбидной частице увеличиваются внутренние напряжения, обусловленные неоднородностью деформации ферритной матрицы и накоплением дислокаций на межфазной границе феррит/цементит. Это приводит к разориентации одной части карбидной частицы относительно другой, что сопровождается появлением экстинкционных изгибных контуров, затрудняющих анализ темнопольных изображений дислокаций.

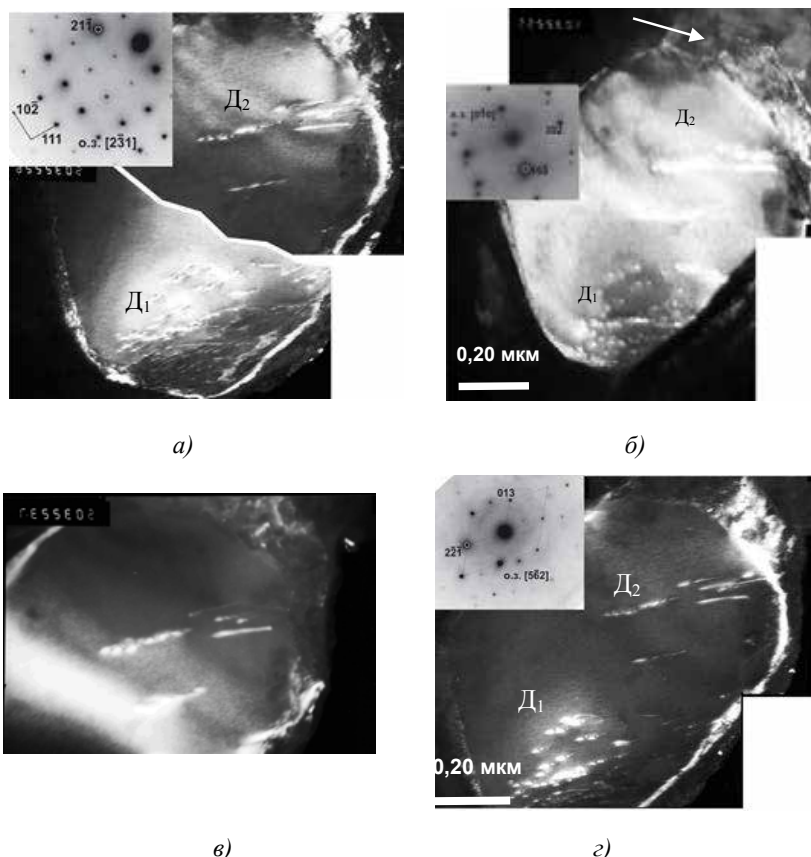


Рис. 11.12. Микроструктура в цементите зернистого перлита углеродистой стали после деформации $\epsilon = 47\%$. Темнопольные изображения получены в рефлексах $g=21\bar{1}_u$ (а); $g=10\bar{3}_u$ (б); $g=025_u$ (в), $g=10\bar{2}_u$ (г).

Изображение разных частей частицы может быть получено только при небольшом наклоне (менее одного градуса) образца. Высокий уровень и неоднородность внутренних напряжений в карбидных частицах не позволил провести **gb**- анализ при деформации более 47%. На рис. 11.12 приведено ТЭМ изображение микроструктуры карбида в зернистом перлите углеродистой стали после деформации $\epsilon=47\%$. Карбид содержит две системы дислокаций, помеченных D_1 , D_2 на рис. 11.12 *а*. Дислокации D_1 , расположенные в нижней части карбида, многочисленны, разнонаправлены, образуют дислокационные сплетения. Для дислокаций D_1 условие **gb**=0 выполняется в рефлексе $g=10\bar{3}$ (рис. 11.12 *б*), вектор Бюргерса определяется однозначно $\mathbf{b}_1=[010]$. Таким образом, дислокации D_1 принадлежат той же системе скольжения, что и при более низкой степени деформации (см. рис.11.11). В табл. 11.2 приведены значения **gb** для возможных векторов Бюргерса полных дислокаций цементита, которые имеют наименьшую длину и, соответственно, собственную упругую энергию. Для дислокаций D_2 условие **gb**=0 выполняется в рефлексе $g=025$ (на рис. 11.12 *в* виден лишь слабый остаточный контраст). Вектор Бюргерса этих дислокаций $\mathbf{b}_2=[100]$. Следовой анализ позволил установить направление оси этих дислокаций, $\mathbf{u}_2=-3\bar{1}1$, плоскость скольжения дислокаций D_2 равна (011).

Таблица 11.2.

Значения **gb** для возможных векторов Бюргерса \mathbf{b} дислокаций, рис.14.12.

$\mathbf{g} \backslash \mathbf{b}$	$\bar{2}\bar{1}$	$10\bar{3}$	025	$10\bar{2}$
[100]	2	1	0	1
[010]	-2	0	2	0
[001]	-1	-3	5	-2

На рис. 11.12 *б, в* выделена верхняя часть карбидной частицы, отделенная от остальной части частицы границей. Этот фрагмент находится в отражающем положении в карбидных рефлексах, однако контраст в ней отличается от внутренней области карбида. Часть внешней

границы фрагмента, которая отделяет его от ферритной матрицы, размыта (показано стрелкой на рис. 11.12 б). В пределах выделенной области видна повышенная плотность дислокаций. Можно предположить, что по этим дислокациям прошел отток углерода, и мы наблюдаем начальные стадии формирования новой межфазной границы и превращения обогащенного дислокациями фрагмента карбида в феррит.

На рис. 11.13 карбидная частица дислокационной границей разделена на две разориентированные части. Граница внутри карбидной частицы является продолжением полосы локализованной деформации в ферритной матрице (показана стрелкой на рис. 11.13 *а*). Хорошо видно, что межфазная граница имеет глубокие канавки вблизи дислокационной границы, что свидетельствует об оттоке углерода из этой части карбидной частицы в ферритную матрицу. В нижней части частицы видны несколько дефектов упаковки (рис. 11.13 *б*), которые распространяются от границы карбидной частицы до дислокационной границы.

Изображение фрагмента микроструктуры после деформации на 65% показано на рис. 11.14 *а*. Представлено светлопольное изображение, где видна значительная фрагментация ферритной матрицы. На микродифракционной картине ферритные рефлексy имеют азимутальную разориентацию, видны отдельные точечные карбидные рефлексy (выделены на рис. 11.14 *б*). Темнопольное изображение в одном из таких рефлексов представлено на рис. 11.14 *в*. Мелкодисперсные карбиды располагаются по границам ферритных фрагментов и имеют размер = 0.01-0.03 мкм (10-30 нм).

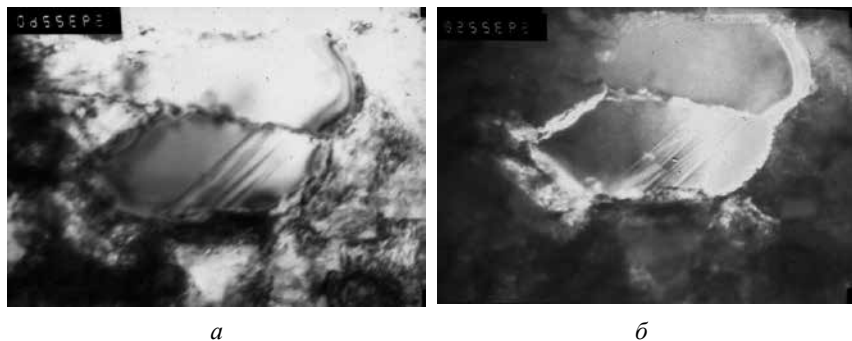


Рис. 11.13. Светлопольное (а) и темнопольное в рефлексе $g=211$ (б) изображения микроструктуры в цементите после деформации $\varepsilon = 47\%$.

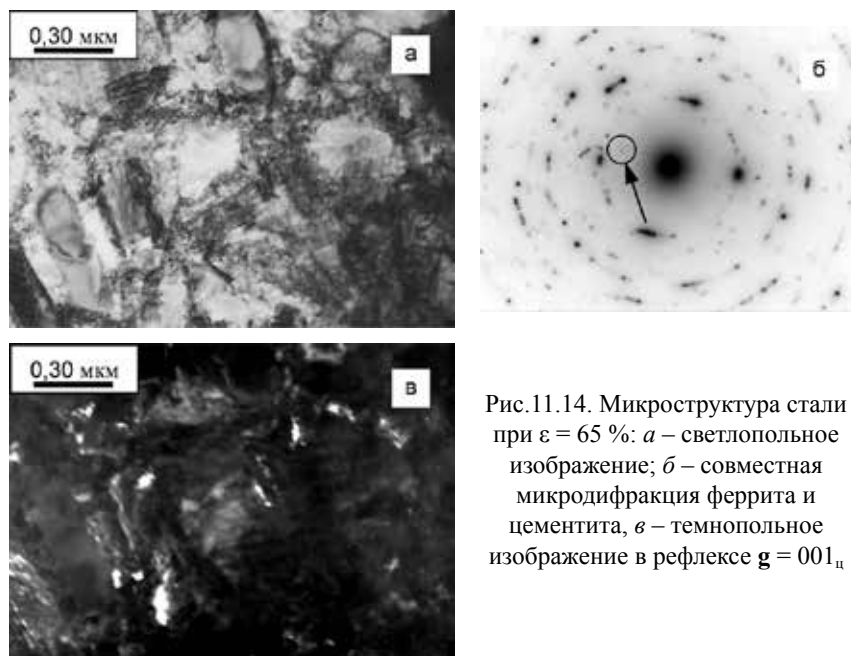


Рис.11.14. Микроструктура стали при $\varepsilon = 65\%$: *a* – светлопольное изображение; *б* – совместная микродифракция феррита и цементита, *в* – темнопольное изображение в рефлексе $g = 001_c$

Таким образом, проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что глобулярный цементит стали У8 активно деформируется при комнатной температуре. Одной из наиболее легких мод деформации является образование дефектов упаковки, которые, как правило, зарождаются на межфазной границе феррит/цементит, и распространяются вглубь карбидной частицы. С использованием следового и *gb*-анализа показано, что плоскостью распространения ДУ является плоскость $(001)_c$, вектор сдвига равен $\mathbf{b}_p = \alpha[010]$, где α – дробное число. Из-за легкости образования ДУ в [10] было высказано предположение, что они являются термическими дефектами роста. В настоящей работе показано, что число дефектов упаковки увеличивается с ростом степени деформации, есть экспериментальные свидетельства в пользу образования множественных (возможно близко расположенных) дефектов упаковки (рис.11.12). Длина свободного пробега ДУ обусловлена не только размером карбидной частицы, но и другими дефектами, которые образовались в результате пластической деформации и явились препятствиями для вновь образованных дефектов упаковки (рис.11.13).

Направление сдвига, характеризующее дефект упаковки, установлено надежно и совпадает с направлением $[010]$ цементита, однако вопрос о точном значении параметра α , который определяет величину вектора Бюргерса частичной дислокации $\mathbf{b}_p = \alpha[010]$, остается до конца не определенным. Теоретические исследования в этом вопросе не многочисленны. О возможности существования дефекта упаковки, характеризуемого сдвигом $\alpha \sim 0,39b$ вдоль направления $[010]$ в плоскости (001) цементита указывалось в [15] на основании анализа характера изменения межатомных Fe-Fe и Fe-C связей при сдвиге в плоскости (001) цементита. В [15] показано, что при таких сдвигах сохраняется число ближайших соседей и мало изменяются межатомные расстояния, что и объясняет низкие значения энергии ДУ для рассматриваемой области сдвигов. В [16] с использованием метода молекулярной динамики МД вычислены значения энергий обобщенных дефектов упаковки в плоскости (001) цементита и построены изоэнергетические поверхности, характеризующие величину энергии дефектов упаковки в зависимости от вектора сдвига в этой плоскости. Показано, что на этой поверхности существует область локальных минимумов вблизи вектора сдвига $1/2[010]$. Точное положение минимума чувствительно к выбору потенциала межатомного взаимодействия и для известных в настоящее время потенциалов для системы Fe-C варьируется в пределах $\alpha \sim (0,43 - 0,45)b$. Проведенный в настоящей работе **gb**- анализ показал, что действительно параметр α отличается от значения $0,5b$, т.к. дефект упаковки остается в контрасте и в рефлексе $\mathbf{g} = 12\bar{2}_c$, в котором для частичной дислокации выполняется условие $\mathbf{gb}_p = 2\alpha$.

С увеличением степени деформации в карбидных частицах увеличивается плотность дислокаций. При $\varepsilon = 34\%$ наблюдаются отдельные дислокации (рис.11.11), с увеличением степени деформации до $\varepsilon = 47\%$ число дислокаций возрастает, особенно вблизи межфазной границы феррит/цементит, где образуются дислокационные сплетения (рис. 11.12). С ростом степени деформации увеличивается число действующих дислокационных систем скольжения. На ранних степенях деформации дислокации принадлежат системе скольжения $[010](001)$, при большей степени деформации появляются отдельные дислокации, принадлежащие $[100](001)$ системе скольжения. Отметим, что в ранних работах [9-11] скопления дислокаций наблюдались только после деформации при повышенных температурах $T = 600-700^\circ\text{C}$.

Проведенный **gb**- анализ позволил установить, что дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = [010]$ в плоскости (001) являются расщепленны-

ми на две частичные дислокации. Была найдена ширина расщепления полной дислокации $d=0,059\pm0,008$ мкм. В предположении, что векторы Бюргерса частичных дислокаций равны $b_1=b_2=b/2$, для изотропной теории упругости была оценена энергия дефекта упаковки, соединяющего частичные дислокации. Полученное значение $\gamma_{\text{ДУ}} \sim 12,8$ мДж/м² очень близко к вычисленному в [16] методом МД. Одновременное наблюдение протяженных ДУ и расщепленных дислокаций может указывать на более сложную структуру ДУ, которая имеет более низкое значение энергии, чем энергия однослойного дефекта упаковки. Наблюдающаяся экспериментально тенденция к образованию множественных дефектов упаковки подтверждает такую возможность, однако подобное предположение требует дополнительного экспериментального и теоретического исследования.

В [12] показано, что увеличение плотности дефектов внутри карбидных частиц приводит к активизации процесса выноса из них углерода и последующее растворение. Процесс сопровождается образованием мелкодисперсных глобулярных карбидов в ферритной матрице. В настоящей работе детальное изучение эволюции микроструктуры в карбидных частицах с ростом степени деформации позволило выделить два главных механизма формоизменения карбидных частиц. Образование плоских скоплений или стенок дислокаций, рис. 11.13 а, пересекающих карбидную частицу, или ступенчатых, декорированных дислокациями дефектов упаковки, рис. 11.13 б, приводит к ускоренному оттоку углерода вблизи этих дефектов в ферритную матрицу. При увеличении степени деформации эти процессы приводят к разбиению карбида на частицы меньшего размера [12]. При МД моделировании было показано [16], что энергия активации диффузии углерода вблизи дислокаций примерно в 2,5 раза ниже, чем в объеме цементита, что и объясняет возможность достаточно активного диффузионного оттока углерода вблизи дефектов (рис. 11.13) при холодной пластической деформации.

Другой возможный механизм формоизменения карбидных частиц – образование объемных клубковых дислокационных образований вблизи межфазной границы феррит/цементит (рис. 11.12). В этом случае вынос углерода из области с повышенной плотностью дислокаций приводит к эффективному перемещению межфазной границы внутрь карбидной частицы. Вопрос о наследовании дислокаций цементита после перемещения межфазной границы детально не исследовался, однако существование ориентационной связи между структурными составляющими зернистого перлита может облегчить этот процесс.

11.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ЦЕМЕНТИТА

Индентирование образцов осуществляли с помощью многофункционального комплекса для наномеханических испытаний Hysitron TI950 с использованием алмазной пирамиды Берковича. Угол при вершине пирамидки равен $\alpha=65^\circ$.

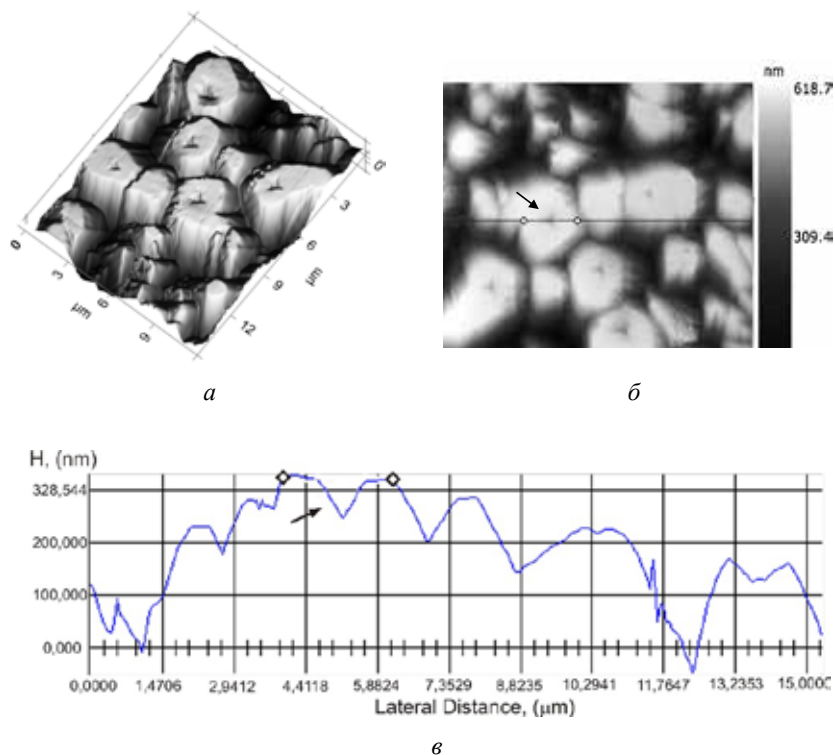


Рис.11.15. Трехмерное изображение структуры зернистого цемента (а); карта латеральных сил (б) и профиль поверхности по линии сканирования (в)

В автоматическом режиме выполнялось нагружение и разгружение индентора, фиксировались значения глубины вдавливания при постоянной нагрузке в виде диаграмм нагружения, по которым рассчитывались значения твердости H и модуля упругости E с использованием

соответствующих формул [17-19] (метод Оливера и Фарра). При вдавлении были использованы следующие параметры нагружения: максимальная нагрузка составила $5000 \sim \mu\text{N}$, время нагружения 30 с, без времени выдержки, время разгрузки 30 с. При индентировании в режиме малых нагрузок появляются дополнительные факторы, существенно влияющие на результаты измерений: поверхностные - связанные с неровностью или наклепом, размерные - при уменьшении размеров микрочастиц могут возникать аномалии механических свойств [20]. С целью исключения возможного влияния масштабного фактора, индентирование на каждом образце проводилось в карбидных частицах преимущественно сферической формы с одинаковым размером. Для каждого состояния исследовано ~ 10 карбидных частиц с плоской поверхностью, среднего размера $2,5 - 3 \text{ мкм}^2$. На рис. 11.15 *а* показано трехмерное изображение структуры зернистого перлита, на рис. 11.15 *б* приведена карта латеральных (поперечных) сил, по которой можно оценить размер исследуемых карбидов. Ромбами на этом рисунке обозначены границы карбидной частицы, треугольником выделен отпечаток индентора. На рис. 11.15 *в* дан профиль поверхности по линии сканирования. Выступы на профиле соответствуют карбидным частицам. Глубина отпечатка (показана стрелкой на рис. 11.15 *б, в*) не превышает $h < 90 \text{ nm}$.

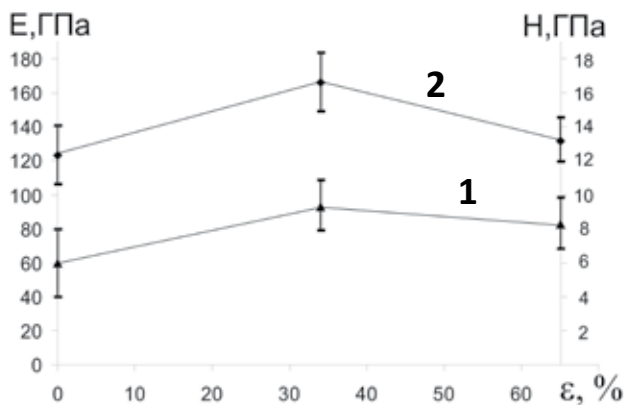


Рис. 11.16. Изменение твердости (1) и модуля упругости (2) цементитной фазы после холодной пластической деформации стали со структурой зернистого перлита

На рис.11.16 представлены измерения нанотвердости и модуля упругости для цементитной фазы в зависимости от степени холодной пластической деформации зернистого перлита. Нанотвердость (кривая 1) изменяется в широких пределах, примерно от 4 до 11 ГПа. Минимальное значение нанотвердости получено в исходном состоянии. Максимальное значение твердости наблюдается на образцах, деформированных на 34% и равно $9,5 \pm 1,5$ ГПа. После деформации на 65% значение нанотвердости уменьшается и составляет $8,0 \pm 2,0$ ГПа. Разброс значений несколько выше для данной деформации, что отвечает изменению тонкой структуры карбидных частиц [8]. Модуль упругости (кривая 2) при деформации изменяется в интервале от 120 до 190 ГПа. Значение модуля, как и нанотвердости изменяется немонотонно. При увеличении степени деформации до 34% модуль упругости возрастает в среднем от 120 до 160 ГПа и убывает до значения ~ 140 ГПа при возрастании степени деформации до $\sim 65\%$. Разброс значений модуля в исходном состоянии незначительный и составляет ± 10 ГПа, с ростом степени деформации разброс значений увеличивается до ± 20 ГПа.

На рис.11.17 представлены графики средних значений твердости (а) и модуля сдвига (б) полученных при микро- и наноиндентировании на деформированных образцах для стали со структурой зернистого перлита (кривые 1) и цементитной фазы (кривые 2), приведенных к значениям характеристик для ферритной матрицы в исходном состоянии. На кривых зависимости этих характеристик от степени деформации для структурных составляющих зернистого перлита в области средних деформаций $\epsilon \sim 34\%$ наблюдается немонотонная зависимость: перегиб на кривой для зернистого перлита и максимум для цементита. Исследование деформационной структуры зернистого перлита показало [2, 8], что при $\epsilon \geq 10\%$ начинается активная деформация цемента с образованием протяженных дефектов упаковки, расщепленных и не расщепленных дислокаций различного типа. Подобные изменения приводят к возрастанию твердости цемента, что наблюдается экспериментально (рис. 11.17 а). В области деформаций до $\sim 30\%$ растворения карбидных частиц не происходит. Увеличение твердости зернистого перлита связано с существенным увеличением плотности дислокаций в феррите.

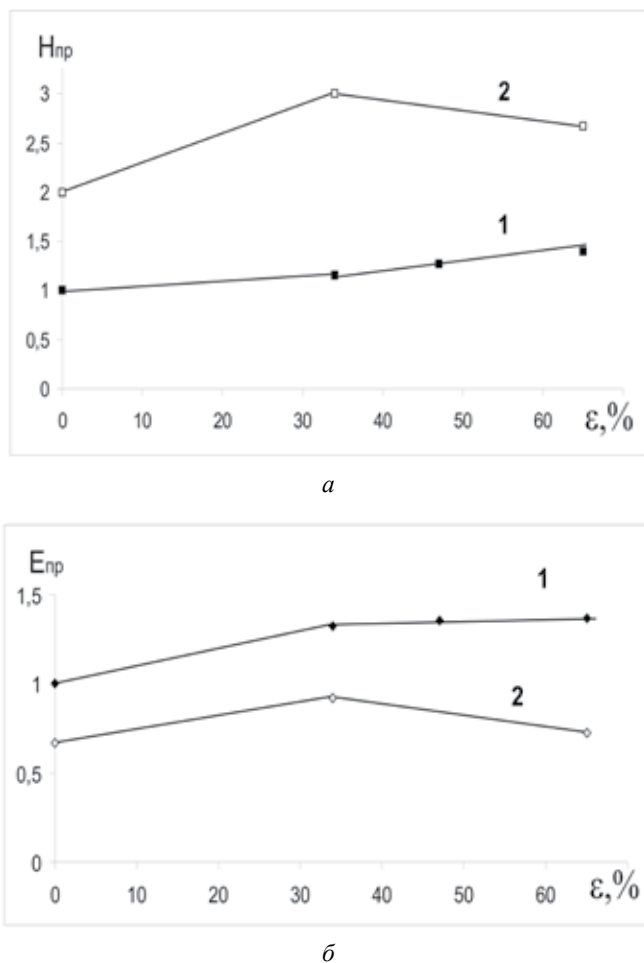


Рис.11.17. Средние значения твердости (а) и модуля сдвига (б) для зернистого перлита и цементита, приведенных к значениям характеристик для ферритной матрицы в зависимости от степени пластической деформации

При детальном электронно-микроскопическом исследовании [2,8] было обнаружено несколько возможных механизмов выноса углерода из карбидных частиц в ферритную матрицу. Один из них связан с изменением структуры границы феррит-цементит, появляются канавки, ступеньки и другие поверхностные дефекты, обусловленные оттоком углерода в ма-

трицу с межфазной границы. Вторым механизмом оттока углерода – его вынос из объема карбидной частицы по дислокациям, дефектам упаковки, дислокационным образованиям (сплетения, сетки и др.). Часто наблюдаются разориентированные области внутри карбидных частиц, отделенные дислокационными границами и диполями (рис. 11.14 а, б).

Экспериментально и теоретически установлено [21, 22], что в цементе происходит потеря устойчивости при концентрации углерода ~18at%. В случае зернистого перлита при неоднородной деформации карбидных частиц такие процессы могут приводить к потере устойчивости какой-то области частицы без заметного изменения в целом ее размера или микродифракции. Возможно, что именно подобные процессы приводят к уменьшению значений твердости цемента.

Известно, что модуль упругости металлов и сплавов является структурно мало чувствительной характеристикой. Его возрастание может происходить при легировании твердого раствора в случае увеличения химической связи между атомами растворенного элемента и атомами основы [23,24]. Как указывалось выше, при деформации зернистого цемента до ~30% происходит твердорастворное упрочнение ферритной составляющей. Появление в ферритной матрице сильных Fe-C связей [25], по-видимому, приводит к наблюдаемому росту модуля упругости в α -твердом растворе. Наклон прямолинейной зависимости модуля от степени деформации уменьшается при $\epsilon > 40\%$, что можно объяснить связыванием углерода в ферритной матрице в мелкодисперсные карбиды.

Немонотонная зависимость модуля упругости от степени деформации в цементе (рис. 11.17 б) обусловлена совместным действием нескольких факторов. Уменьшение концентрации углерода в цементе при высоких степенях деформации ($\epsilon > 40\%$) может приводить к наблюдаемому экспериментально уменьшению значений модуля. Как и для ферритной составляющей этот эффект связан с уменьшением количества сильных Fe-C связей. Причины возрастания модуля сдвига цемента при более низких степенях деформации не столь очевидны. Экспериментально в этой области деформаций мы наблюдали высокий уровень внутренних напряжений, которые проявляются при электронно-микроскопическом исследовании [2,8] в виде многочисленных экстинкционных контуров в карбидных частицах. При $\epsilon \sim 20\%$ появляются деформационные дефекты упаковки. Возможно, наблюдаемые изменения тонкой структуры карбидных частиц и приводят к возрастанию модуля упругости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Деформация" № 01201463327 и "Структура" № 01201463331).

Глава 12. ТОЧЕЧНЫЕ И ПЛОСКОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЦЕМЕНТИТЕ

Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев

Южно-Уральский государственный университет

mirzaevda@susu.ru, okishevki@susu.ru

12.1. ВОЗМОЖНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ЦЕМЕНТИТЕ

Цементит имеет орторомбическую решётку, принадлежащую к пространственной группе $Pnma$. Элементарная ячейка с параметрами $a = 4,524$; $b = 5,088$; $c = 6,741$ Å [1] содержит 4 формульные единицы Fe_3C .

Атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции – G (general):

$$\pm [[x, y, z]]; \pm [[\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z]];$$

$$\pm [[x, y, \frac{1}{2}-z]]; \pm [[\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]] \quad (12.1 a)$$

и S (special):

$$\pm [[u, v, \frac{1}{4}]]; \pm [[\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v, \frac{1}{4}]]; \quad (12.1 б)$$

значения параметров по данным разных авторов различаются мало, но для определённости в дальнейших рассуждениях мы будем использовать значения Эндрюса [1]: $x = 0,333$; $y = 0,175$; $z = 0,065$; $u = -0,167$; $v = 0,040$.

Положение же атомов углерода всегда вызывало в литературе споры. Когда в первой работе, посвящённой рентгеноструктурному исследованию цементита (1922 г.), Вестгрэн и Фрагмен [2, 3] определили параметры решётки и пространственную группу, то на основании их данных Хендрикс [4] (и независимо, но с меньшей точностью Симура [5]) определил положения атомов железа. Из соображений симметрии Хендрикс предложил и два возможных положения атомов углерода: в центрах симметрии (в октаэдрическом окружении атомами железа) и в плоскостях симметрии. Координацию атомов во втором случае он не обсуждал, но назвал такую структуру «весьма необычной». Эти же два варианта рассматривал и Вестгрэн [6].

В 1940 г. Липсон и Петч [7] путём тщательного Фурье-анализа интенсивности 39 дифракционных линий цементита смогли получить

распределение электронной плотности в плоскостях (001) решётки, соответствующих $z = 0$ и $z = 1/4$. Липсон и Петч нашли два пика электронной плотности, отвечавших координатам

$$[[0, 0, 0]]; [[1/2, 1/2, 0]]; [[0, 0, 1/2]]; [[1/2, 1/2, 1/2]] \quad (12.2 \text{ а})$$

и

$$\pm [[r, s, 1/4]]; \pm [[1/2 - r, 1/2 + s, 1/4]] \quad (12.2 \text{ б})$$

при $r = 0,47$; $s = -0,14$. Мы в дальнейшем будем использовать значения [1]: $r = 0,43$; $s = -0,13$.

Соотношение интенсивностей составляло 0,14 : 0,86, поэтому Липсон и Петч заключили, что углерод занимает позиции типа (12.2 б), находящиеся в центре треугольных призм, образованных атомами железа. Заметим, однако, что для позиций (12.2 а), отвечающих центрам почти правильных октаэдров из атомов железа, электронная плотность по данным Липсона и Петча была хотя и вшестеро меньшей, но всё же отличной от нуля. В последующих работах неоднократно обсуждались именно эти две альтернативы для размещения атомов углерода (в призматическом и октаэдрическом окружении).

В итоге точка зрения о расположении атомов углерода в «нормальных» призматических порах стала в литературе преобладающей, хотя иногда продолжали высказываться мнения о том, что могут реализовываться оба варианта в зависимости от условий получения цементита при термической обработке [8].

Однако начиная с конца XX века появился ряд работ, показавших, что ближайшее окружение атомов железа и углерода в цементите может весьма значительно изменяться при термической обработке (их обзор см. в главах 1, 5 и 6 данной книги). Поскольку тщательный рентгеноструктурный анализ не выявил каких-либо изменений железной подрешётки в зависимости от температуры образования перлита и его последующего отжига [9], изменения ближайшего окружения атомов естественно связать с перестройками углеродной подрешётки цементита.

Рассмотрим поэтому подробнее возможные места размещения атомов углерода в железной подрешётке цементита.

Если принять «призматический» вариант расположения атомов углерода, то структура цементита представляется в виде совокупности трёхгранных призм, образующих слои, параллельные плоскости (001). На рис. 12.1 показана проекция одного такого слоя на плоскости (100) и (001). Но из рис. 12.1 видно, что слой состоит из чередующихся в шахматном порядке призм двух типов. Призмы первого типа (напри-

мер, призма, образованная атомами 4–5–6–7–8–9 на рис. 12.1) являются практически прямыми, и в центре каждой такой призмы на расстоянии $1,99...2,04 \text{ \AA}$ от образующих её атомов железа (здесь и далее расстояния указываются между центрами атомов) находится атом углерода с координатами (12.2а). Эти расстояния очень близки к сумме атомных радиусов углерода и железа: $0,77 + 1,24 = 2,01 \text{ \AA}$ [10], поэтому расположение углерода в «нормальных» призматических порах действительно кажется наиболее вероятным.

У призм второго типа (например, 1–2–3–4–5–6 на рис. 12.1) боковые рёбра наклонены к основанию под углом 57° , поэтому радиус этих призматических пор (под которым мы, как обычно, понимаем радиус вписанной в пору сферы, касающейся окружающих атомов железа) меньше – всего $1,62 \text{ \AA}$, – и атома углерода, как полагают, внутри них нет. За центры этих пор мы принимаем точки, равноудалённые от образующих пору атомов железа (в приведённом выше примере – от атомов 3, 4, 5 и 6); это точки с координатами (12.2 а) при $r = -0,449$, $s = 0,238$. Призматические поры первого типа мы будем называть «нормальными», а второго типа – «искажёнными».

Слои призм отделены друг от друга промежутками. В этих промежутках находятся поры другого типа – октаэдрические. Эти поры также бывают двух видов. «Нормальные» поры (например, 15–16–17–18–19–20 на рис. 12.1) представляют собой близкие к правильным октаэдрам, расстояние между центрами поры [точка с координатами (12.2 б)] и образующих её атомов железа составляет $1,80...1,87 \text{ \AA}$. Именно в этих порах могут размещаться атомы углерода при «октаэдрическом» варианте их расположения. Хотя, как отмечалось, сумма атомных радиусов углерода и железа равна $0,77 + 1,24 = 2,01 \text{ \AA}$, но радиус углерода $0,77 \text{ \AA}$ относится к ковалентной связи, а в случае образования иона C^{4+} радиус должен составлять около $0,55 \text{ \AA}$ [10]. Тогда расстояние углерод – железо будет $1,24 + 0,55 = 1,79 \text{ \AA}$. В работе [11] методом расчёта «из первых принципов» показано, что, как бы ни было мало расстояние между атомами в решётке железа, при помещении между ними атома углерода расстояние $\text{C} - \text{Fe}$ всегда оказывается не менее $1,75...1,90 \text{ \AA}$.

Октаэдрические поры второго типа (например, 10–14–15–16–12–13 на рис. 12.1) представляют собой искажённые октаэдры, и их радиус составляет всего лишь $1,25 \text{ \AA}$; за центры «искажённых» октаэдрических пор мы принимаем точки с координатами

$$[[\frac{1}{2}, 0, 0]]; [[0, \frac{1}{2}, 0]]; [[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]]; [[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]]. \quad (12.3)$$

Отметим, что малый радиус «искажённой» октаэдрической поры определяют лишь два атома железа из шести (атомы 10 и 15 для призмы 10–14–15–16–12–13 на рис. 12.1), а остальные четыре находятся на расстояниях 2,27...2,28 Å от центра поры. Поэтому расположение в ней атома углерода не только вполне возможно – разумеется, за счёт локальных искажений железной подрешётки, – но может оказаться даже более выгодным, чем в «нормальной» октаэдрической поре, где все шесть атомов железа находятся на расстоянии 1,80...1,87 Å, также заметно меньшем, чем 1,99...2,04 Å для «нормальных» призматических пор. Подобным же образом атомы углерода размещаются в «тесных» октаэдрических, а не в «просторных» тетраэдрических порах ОЦК-решётки α -железа, потому что радиус первых ограничивается только двумя атомами железа из шести.

«Искажённые» поры обоих типов в литературе не рассматривались до [12]. Можно лишь отметить упоминания о позициях (12.3) как одних из возможных местоположений атомов углерода в самых первых работах по структуре цементита [4, 7], однако после работы Липсона и Петча [7] они больше никогда не обсуждались.

Даже если «искажённые» поры и не заняты атомами углерода в равновесном состоянии, они могут иметь важное значение как промежуточные положения при диффузии углерода по решётке [13, 14]. В таком случае важен вопрос о характере соседства пор разных типов. Количество и тип соседних пор для «нормальной» призматической и октаэдрической поры приводятся в [12]. В табл. 12.1 и 12.2 и на рис. 12.2 показано также ближайшее окружение атомов железа и углерода при размещении последнего в порах разных типов.

Решить вопрос о том, какие именно поры занимают атомы углерода в решётке цементита, можно было бы, если бы были известны разности энергий соответствующих структур. К сожалению, их экспериментальное определение практически невозможно. Лишь в последние годы появилось несколько работ, где некоторые из этих энергий были оценены путём расчётов «из первых принципов». В первой работе такого рода [15] полная энергия структуры Fe_3C была оценена в – 7,33 эВ/атом, если атомы углерода занимают центры «нормальных» октаэдрических пор, и – 7,16 эВ/атом в случае занятия ими центров «нормальных» октаэдрических пор. Отсюда можно получить оценку разности энергии атома углерода в втором и первом случае: $(-7,16 + 7,33) \cdot 4 = 0,68$ эВ/атом С. Впоследствии были опубликованы результаты ещё одного расчёта [16], из которых следует, что эта величина меньше: 0,068 эВ/атом = 0,272 эВ/атом С.

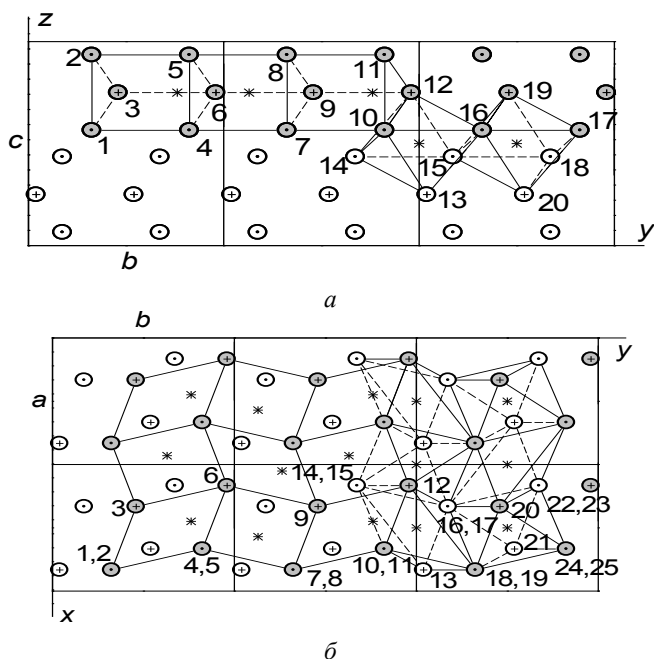


Рис. 12.1. Проекция железной подрешётки цементита на плоскости: $a - (100)$, $b - (001)$. Точками и крестиками в середине обозначены атомы соответственно в G - и S -позициях. Зачёрнённые атомы принадлежат верхнему слою призм. Звёздочками показаны центры пор

Таблица 12.1

Атомы железа в ближайшем окружении атомов углерода, находящихся в порах различного типа

Тип поры	Количество атомов, их тип и расстояния до них в Å	Тип поры	Количество атомов, их тип и расстояния до них в Å
«Нормальная» призматическая (8 соседей)	2(G) 1,989	«Нормальная» октаэдрическая (6 соседей)	2(G) 1,804
	1(S) 1,992		2(S) 1,858
	1(S) 2,018		2(G) 1,870
	2(G) 2,039		
	2(G)* 2,390		
«Искажённая» призматическая (4 соседа)	2(G) 1,622	«Искажённая» октаэдрическая (6 соседей)	2(G) 1,247
	1(S) 1,624		2(S) 2,270
	1(S) 1,626		2(G) 2,279

* Эти атомы находятся в соседних слоях призм

Таблица 12.2

Атомы углерода (при различных вариантах их расположения),
находящиеся в ближайшем окружении атомов железа

Тип пор, в которых находятся атомы углерода	Тип атомов железа	Количество атомов углерода и расстояния до них в Å	
«Нормальные» призматические	<i>G</i>	3	1,989; 2,039; 2,390
	<i>S</i>	2	1,992; 2,018
«Искажённые» призматические	<i>G</i>	1	1,622
	<i>S</i>	2	1,624; 1,626
«Нормальные» октаэдрические	<i>G</i>	2	1,804; 1,870
	<i>S</i>	2	1,858; 1,858
«Искажённые» октаэдрические	<i>G</i>	2	1,247; 2,279
	<i>S</i>	2	2,270; 2,270

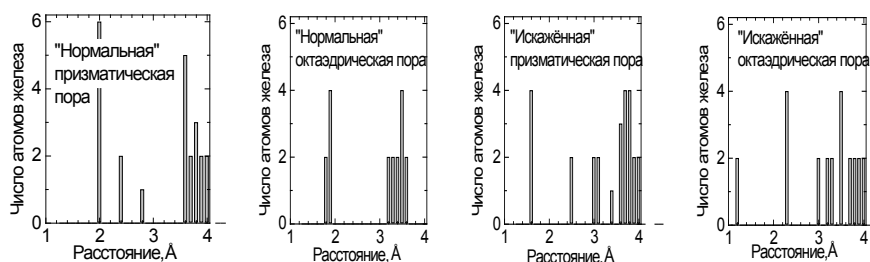


Рис. 12.2. Распределение (с шагом 0,1 Å) числа атомов железа в ближайшем окружении атома углерода, находящегося в порах разного типа

Второе значение, вероятно, ближе к истине, поскольку в работе [15] не проводилась структурная релаксация. Следует также заметить, что равновесные параметры решётки a , b и c , рассчитанные в [16], для октаэдрического варианта оказались больше, чем для призматического, что соответствует увеличению объёма элементарной ячейки в 1,097 раза. Очень близкую оценку получили авторы [17] при молекулярно-динамическом моделировании диффузии углерода в цементите: увеличение энергии при переходе атома углерода из «нормальной» призматической в соседнюю «нормальную» октаэдрическую пору составляет по их данным $\sim 0,3$ эВ.

Сравним данные табл. 12.1 и 12.2 и рис. 12.2 с экспериментальными данными об изменениях ближайшего окружения атомов в цементите.

Картина распределения атомов углерода вокруг атомов железа в перлите, образовавшемся при низких температурах, по данным [18, 19] (см. главу 5 данной книги), вполне соответствует случаю заполнения «нормальных» призматических пор (табл. 12.1, рис. 12.2): каждый атом углерода окружён 4 атомами железа на расстоянии $2,0 \text{ \AA}$ и 2 атомами железа на расстоянии $2,4 \text{ \AA}$.

Однако после отжига картина изменяется: первый пик размывается, а второй становится выше. Из рис. 12.2, можно видеть, что такие изменения объяснимы, если допустить переход части атомов углерода из «нормальных» призматических в «искажённые» призматические и «искажённые» октаэдрические (если атомы железа, расположенные на расстоянии менее 2 \AA от атома углерода, будут смещены до $\sim 2 \text{ \AA}$).

С другой стороны, согласно результатам мёссбауэровских исследований [20, 21] (см. главу 5 данной книги), перлит, образовавшийся при низких температурах, имеет очень низкую интенсивность секстета Д, который можно приписать атомам железа, имеющим в ближайшем окружении 3 атома углерода (например, атомы типа *G* при размещении углерода в «нормальных» призматических порах – см. табл. 12.2). В ходе отжига относительная интенсивность этого секстета вначале растёт, а затем несколько снижается. Таким образом, данные ЯГР укладываются в иную схему: при перлитном превращении, происходящем при значительном переохлаждении ниже температуры равновесия, углерод принудительно попадает в «нормальные» октаэдрические поры; это состояние является неравновесным, и при отжиге происходит постепенный переход атомов углерода в «нормальные» призматические позиции.

Как видим, выводы, которые можно сделать при анализе результатов EELFS и ЯГР, не вполне соответствуют друг другу. Можно попытаться рассмотреть проблему и с точки зрения термодинамики [22]. Естественнo ожидать, что отжиг должен приводить решётку цементита в более равновесное состояние. Предположим, что в кристалле цементита, состоящем из $3N$ атомов железа и N атомов углерода, n_1 атомов углерода перешло из «нормальных» призматических пор, где они первоначально располагались, в «нормальные» октаэдрические; n_2 атомов углерода – в «искажённые» призматические и n_3 атомов – в «искажённые» октаэдрические; количество атомов углерода, оставшихся в «нормальных» призматических порах, равно тогда

$$n_0 = N - n_1 - n_2 - n_3. \quad (12.4)$$

Примем энергию исходного состояния за ноль ($\epsilon_0 = 0$) и обозначим энергию остальных трёх состояний атомов углерода по отношению к исходному ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 ; будем приближённо считать, что взаимодействия между атомами углерода нет, то есть эти энергии остаются постоянными для любой конфигурации углеродной подрешётки. Если ввести доли атомов углерода, находящихся в каждом типе пор: $x_i = n_i/N$ ($i = 0, 1, 2, 3$), то равновесные значения, как можно показать на основе принципа минимума свободной энергии и формулы Больцмана, описываются выражениями

$$B_i \frac{1-x_i}{x_i} = \frac{1-x_0}{x_0} \quad (12.5)$$

где $B_i = \exp(-\epsilon_i/kT)$, или, при малых x_i ,

$$x_i \approx \frac{B_i}{B_i + \sqrt{B_1 + B_2 + B_3}}. \quad (12.6)$$

В литературе, как уже говорилось, имеются полученные «из первых принципов» оценки только для величины ϵ_1 , а данных об энергии атома углерода в «искажённых» порах обоих типов нет. Поэтому рассмотрим два предельных случая. Если ϵ_2 и ϵ_3 очень велики, то B_2 и B_3 стремятся к нулю, а значит, согласно (12.5), стремятся к нулю также x_2 и x_3 , и

$$x_1 = \frac{1}{1 + 1/\sqrt{B_1}} = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_1/2kT)}. \quad (12.7)$$

Для температуры $T = 700^\circ\text{C} = 973\text{ K}$ при $\epsilon_1 = 0,272\text{ эВ}$ [16] получаем равновесные значения

$$x_1 = 0,165 \text{ и } x_0 = 0,835, \quad (12.8a)$$

то есть шестая часть атомов углерода должна перейти из «нормальных» призматических пор в «нормальные» октаэдрические. Схожий результат был получен в работе [17] методом молекулярной динамики. Интересно напомнить, что близкое к этому соотношение $x_1 = 0,14$ и $x_0 = 0,86$ было получено ещё Липсоном и Петчем [7] из рентгеноструктурных экспериментов для цементита, отожжённого при 600°C ; формула (12.7) даёт для этой температуры $x_1 = 0,141$.

В другом крайнем случае, когда $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$, из уравнений (12.5) и (12.7) получаем

$$x_1 = x_2 = x_3 = 0,092 \quad \text{и} \quad x_0 = 0,724 \quad (12.8 \text{ б})$$

(приближённая формула (12.6) даёт $x_1 = x_2 = x_3 = 0,102$); в этом случае из «нормальных» призматических в остальные три типа пор должна перейти четверть часть атомов.

Вернёмся к результатам [18, 19]. Соотношение высоты пиков, соответствующих атомам железа, находящимся на кратчайшем расстоянии от атомов углерода ($R \approx 2,0 \text{ \AA}$), и атомам, находящимся на $R = 2,3...2,4 \text{ \AA}$, равно $\alpha = 1,7$ для «свежего» перлита и 1,1 после отжига. В то же время из приведённого выше анализа данных табл. 12.1 следует, что

$$\alpha = \frac{6x_0 + 6x_1 + 4x_2 + 2x_3}{2x_0 + 2x_2 + 4x_3} = \frac{3 - x_2 - 2x_3}{1 - x_1 + x_3}. \quad (12.9)$$

При заполнении только «нормальных» призматических пор ($x_0 = 1$) получаем $\alpha = 3,0$. Если же подставить в эту формулу значения (12.8 а) и (12.8 б), мы получим соответственно $\alpha = 4,0$ и 3,0.

Проведённые оценки также не позволяют однозначно трактовать результаты исследований ближайшего окружения атомов в цементе. Это может быть связано как с особенностями сложной математической процедуры выделения и анализа экспериментальных ЯГР- и EELFS-спектров, так и с возможным наличием дефектов кристаллического строения, вакансий в углеродной подрешётке и т.п. Кроме того, для точного нахождения равновесного распределения атомов углерода по различным типам пор необходимы прямые расчёты «из первых принципов» энергий соответствующих состояний цемента.

12.2. ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ В ЦЕМЕНТЕ

Другой вариант объяснения изменений ближайшего соседства атомов в цементе при сохранении картины рентгеновской дифракции заключается в возникновении дефектов кристаллического строения – в первую очередь дефектов упаковки.

Впервые возможные варианты нарушения укладки атомов в цементе были, по-видимому, рассмотрены авторами работы [23]. Они теоретически рассмотрели возможные варианты дефектов упаковки (stacking faults, обусловленных сдвигом соседних плоскостей железной подрешётки на нетрансляционный вектор) и дефектов последовательности (sequence faults, обусловленных устранением тех или иных атом-

ных плоскостей); некоторые из них им удалось наблюдать в виде полос на электронномикроскопических фотографиях.

Весьма интересные результаты приводятся в работах [24–28], где была исследована, в основном при помощи высокоразрешающей электронной микроскопии, структура карбидов в отпущенной углеродистой стали. Авторами этих работ указывается, что на стадии формирования цементит (θ) насыщен весьма специфическими дефектами: прослойками моноклинного χ -карбида (карбида Хэгга) Fe_5C_2 или родственных ему высших карбидов $\text{Fe}_{2n+1}\text{C}_n$. Кристаллическая решётка χ -карбида состоит из таких же слоёв трёхгранных призм, что и решётка цементита, но если в цементите все эти слои отделены друг от друга «пустыми» промежутками, то в карбиде Хэгга они связаны попарно: каждая призма имеет одно ребро общим с призмой соседнего слоя. Из-за такого сходства структур χ - и θ карбиды могут легко прорасти («microsyntactically intergrow») друг в друге, образуя «слоёный пирог» из отдельных прослоек толщиной всего в несколько параметров решётки. Такое слоистое состояние (обозначенное авторами как θ') является довольно стабильным. По мере отпуска θ' частицы растворяются в матрице, но не превращаются *in situ* в цементит – цементит образуется из этих частиц по механизму зарождения и роста. В связи с этими результатами можно упомянуть работу [29], где на основании мёсбауэровских исследований утверждалось, что превращение $\chi \rightarrow \theta$ происходит через две промежуточные стадии χ' и χ'' . Другим, не менее интересным типом дефектов, наблюдавшимся в [27], являются ферритные прослойки (типа $\{112\}_\alpha$) между отдельными слоями призм, образующих решётку цементита. Плоскости $\{112\}_\alpha$ весьма похожи по расположению атомов на плоскости $(001)_\theta$, поэтому сопряжение таких прослоек с цементитом достаточно хорошее. Как и θ' состояние, ферритные прослойки довольно стабильны.

В работе [30] была рассмотрена модель дефекта упаковки (ДУ) в структуре цементита. Если принимать вариант расположения атомов углерода в призматических порах, то наиболее естественной плоскостью ДУ является плоскость (001) , параллельная слоям призм.

Решётка цементита образована чередующимися вдоль $[001]$ слоями призм двух типов, А и В (...АВАВАВ...). Наименьшее расстояние между атомами железа двух соседних слоёв призм равно $2,49 \text{ \AA}$. Энергия ДУ прежде всего зависит от изменения соседства атомов в первой

координационной сфере. Поэтому среди всех возможных вариантов сдвига следует выбрать тот, при котором изменение межатомных расстояний было бы минимальным.

Произведём сдвиг решётки цементита на высоте $z = c$ вдоль $[010]$ на некоторую величину $\xi \cdot b$ – рис. 12.3. При этом слой призм А сдвигается относительно нижележащего слоя В. Тогда, например, для атома 1 (0,167; –0,325 + α ; 1,065), лежащего в ближайшей G -плоскости над плоскостью сдвига, ближайшими соседями станут атомы 2 (–0,167; 0,325; 0,935) и 3 (0,167; –0,040; 0,750). Расстояния 1 – 2 и 1 – 3 совпадают (и равны 2,190 Å) при $\xi = 0,390$. Аналогичный сдвиг на высоте $z = 1/2 c$, когда слой В сдвигается относительно слоя А, должен быть равен –0,390 b . В результате сдвига расстояние до ближайших атомов железа всё-таки уменьшится (на 12 %), что потребует некоторых дополнительных деформаций, но важно, что этот сдвиг не нарушает целостности призм.

Интересно, что очень близкий по величине сдвиг (0,325 b) создаётся и в том случае, если один слой призм заменить прослойкой феррита из трёх плоскостей $\{112\}_\alpha$, подобной наблюдавшимся авторами [27] – рис. 12.3, в. Межплоскостное расстояние для этих плоскостей $a_\alpha/\sqrt{6} = 1,170$ Å очень близко к $c_\Pi/6 = 1,124$ Å, поэтому образование таких прослоек также вполне можно допустить, и они должны создавать схожие дифракционные эффекты.

Имеются работы, подтверждающие возможность образования описанного дефекта упаковки. В статье [31] методом молекулярной динамики была изучена возможность расщепления полных дислокаций $b[010]$ и $a[100]$ на две частичные в плоскости (001) цементита. В первом случае действительно был обнаружен локальный минимум энергии, соответствующий сдвигу на (0,39...0,42) b в зависимости от выбора потенциала, что почти точно совпадает с 0,390 b ; во втором случае локальных минимумов обнаружено не было, что свидетельствует о невозможности расщепления (см. главу 3 данной книги). Авторам статьи [32] удалось непосредственно электронномикроскопически наблюдать расщеплённую винтовую дислокацию $b[010]$ в плоскости (001) в цементе стали У8 со структурой зернистого перлита, подвергнутой холодной прокатке на 34 %, определить ширину расщепления (59 нм, то есть 116 b) и энергию дефекта упаковки, которая оказалась очень низкой – 12,8 мДж/м², приблизительно как в сталях типа 08X18N10.

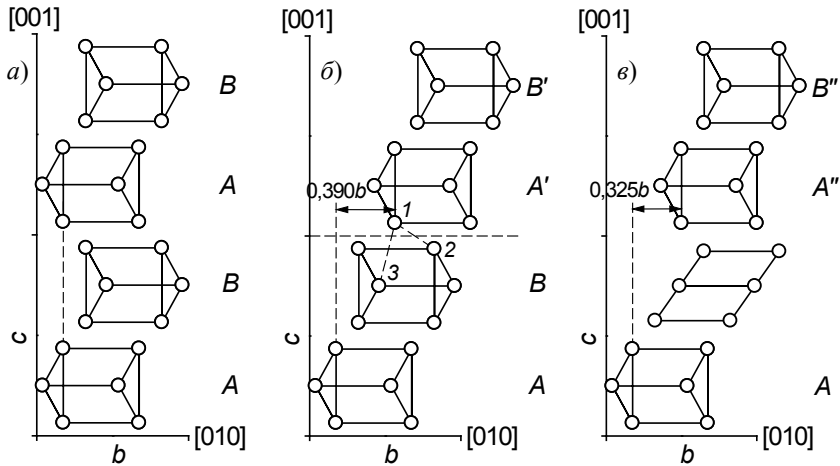


Рис. 12.3. Проекция решётки цементита на плоскость (100): *a* – в бездефектной решётке; *б* – в решётке с дефектом упаковки; *в* – при замещении одного слоя призм на ферритную пластинку из трёх плоскостей $\{112\}_\alpha$. Показаны вызываемые дефектами сдвиги

Рассмотрим, как образование дефектов упаковки может повлиять на характер ближайшего окружения атомов. Разумеется, изменения ближайшего окружения при образовании ДУ затронут в первую очередь атомы, лежащие в ближайших к нему плоскостях. В табл. 12.3 представлено ближайшее «углеродное» окружение атомов железа, располагающихся в двух ближайших к плоскости дефекта упаковки $0,390\ b$ плоскостях *G*- и *S*-атомов железа (например, атомов 2 и 3 на рис. 12.3, б), а на рис. 12.4 – распределение атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода, находящихся внутри «нормальных» и «искажённых» призм, соседних с ДУ.

Таблица 12.3

Атомы углерода в ближайшем окружении атомов железа, находящихся в ближайших к дефекту упаковки плоскостях (001)

Тип пор, в которых находятся атомы углерода	Тип атомов железа	Количество атомов углерода и расстояния до них в Å ($< 2,5\ \text{Å}$)	
«Нормальные» призматические	<i>G</i>	2	1,989; 2,039
	<i>S</i>	2	1,992; 2,018
«Искажённые» призматические	<i>G</i>	2	1,622; 2,406
	<i>S</i>	2	1,624; 1,626

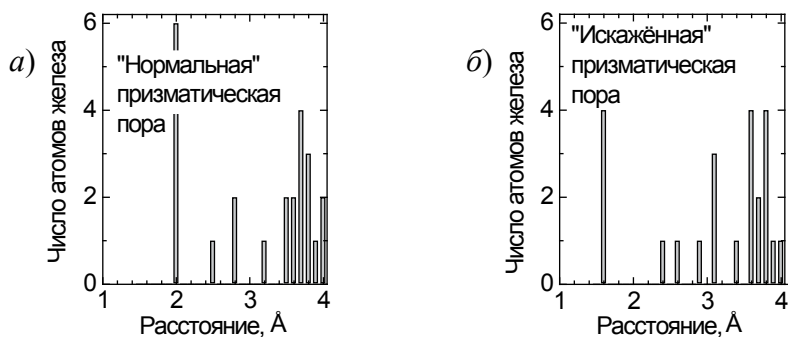


Рис. 12.4. Распределение (с шагом 0,1 Å) числа атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода, находящихся в призматических порах, соседних с дефектом упаковки

Сравнение табл. 12.3 и 12.2 показывает, что образование ДУ уменьшает число атомов железа, имеющих в ближайшем окружении 3 атома углерода, которые выше отождествлялись с ЯГР-спектром Д из [20, 21]. Поэтому повышенная плотность дефектов в «свежем» низкотемпературном перлите может быть одной из причин малой интенсивности этого спектра, усиливающегося при последующем отжиге, если решётка цементита при этом будет становиться более совершенной. С другой стороны, из сравнения рис. 12.4 и 12.2 видно, что вблизи ДУ атомы углерода имеют ближайшее «железное» окружение, мало отличающееся от бездефектной решётки, что не противоречит упомянутым выше результатам, полученным методом EELFS.

12.3. ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИИ НА ДЕФЕКТАХ УПАКОВКИ В ЦЕМЕНТИТЕ

Особенности дифракции рентгеновских лучей на дефектах упаковки, позволяющие определять их концентрацию, рассматривают в рамках сложных теорий даже для простейших ГЦК- и ОЦК-структур [33, 34]. Но нами предложен и используется [35] простой геометрический метод анализа картины дифракции в материале с произвольной атомной структурой, содержащем дефекты упаковки.

В рентгенографии [33, 34] для учёта количества ДУ вводят вероятность образования дефекта упаковки α . Этой величине можно придать смысл доли дефектных плоскостей, если дефект упаковки охватывает

всю атомную плоскость. В случае лент дефектов упаковки под α следует понимать отношение площади всех лент ДУ к площади всех плоскостей решётки в том же объёме.

Из рис. 12.5 ясно видна причина, по которой ДУ влияют на дифракцию рентгеновских лучей: в том месте 1 – 2, где падающий луч пересекает плоскость дефекта упаковки, фактическое межплоскостное расстояние для отражающих плоскостей оказывается бóльшим (или меньшим), чем в бездефектных участках. Изменение межплоскостного расстояния

$$\Delta d = \vec{\xi} \cdot (\vec{d}/d) = \xi \cos \varphi, \quad (12.10)$$

где $\vec{\xi}$ – вектор сдвига при образовании ДУ; \vec{d} – вектор, перпендикулярный к отражающей плоскости и равный по модулю межплоскостному расстоянию d ; φ – угол между векторами $\vec{\xi}$ и \vec{d} .

Из уравнения Вульфа – Брэггов следует, что $\Delta d/d = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$, то есть происходит некоторое изменение угла отражения θ падающего луча от плоскости (hkl) по сравнению с бездефектным состоянием. Поскольку ДУ возникают с вероятностью α , то изменение угла отражения составит

$$\Delta \theta = -\alpha \frac{\xi \cos \varphi}{d} \operatorname{tg} \theta. \quad (12.11)$$

Уравнение (12.11) абсолютно точно для монокристаллов. В том случае, когда исследование проводят на поликристаллических образцах, в уравнении (12.11) следует провести усреднение $\cos \varphi$ по всем плоскостям, входящим в состав данного семейства $\{hkl\}$, и тогда (в градусах) результирующее смещение равно

$$\Delta(2\theta) = -(360^\circ/\pi) K_{hkl} \alpha \operatorname{tg} \theta, \quad (12.12)$$

где $K_{hkl} = \frac{\xi}{d} \cdot \frac{1}{p} \sum_i \cos \varphi_i$; $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ – межплоскостное

расстояние; p – фактор повторяемости. Смещение дифракционных максимумов для различных плоскостей неодинаково как по величине, так и по знаку. Это используют при экспериментальном определении α [33].

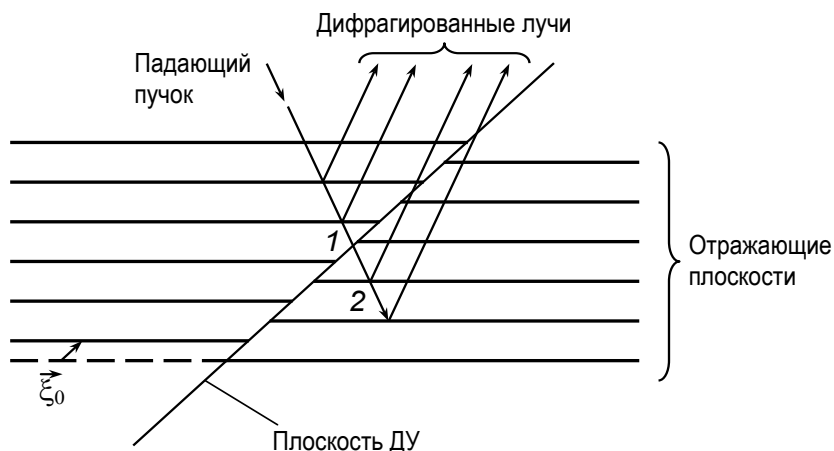


Рис. 12.5. Схема, объясняющая причину влияния дефекта упаковки на дифракцию рентгеновских лучей

Широко распространено мнение, что ДУ вызывают уширение дифракционных линий. Такое мнение абсолютно ошибочно. Если бы ДУ располагались строго периодически, то никакого уширения бы не было. Это понятно: периодическое расположение дефектов упаковки фактически создаёт новый кристаллографический тип структуры. Уширение же линий обусловлено *отклонениями* расположения ДУ от периодического.

Уоррен [33] рассмотрел предельный случай, когда расположение ДУ было совершенно хаотическим. Оказалось, что такая система ДУ вызывает уширение, аналогичное (в смысле угловой зависимости) уширению от дисперсных блоков. Это означает, что при работе стандартными методиками (гармонический анализ, метод интегральной ширины линий) измеряется не размер истинных блоков D , а некоторая комбинированная величина, которую обозначают как эффективный размер блоков, причём

$$\frac{1}{D_{\text{эфф}}} = \frac{1}{D} + \frac{1,5\alpha}{a} V_{hkl}; \quad (12.13)$$

числовые значения параметра V_{hkl} , например, для ГЦК-структуры равны:

Отражение hkl	111	200	220	311	222	400
V_{hkl}	$\sqrt{3}/4$	1	$\sqrt{2}/2$	$3\sqrt{11}/22$	$\sqrt{3}/4$	1

Как видно из (12.13), при наличии ДУ уширение максимумов дифракции, а следовательно, и измеряемый размер блоков $D_{\text{эфф}}$ оказываются анизотропными. Максимальное уширение для ГЦК должно наблюдаться у рефлекса 200. Однако анализ уширения часто не проводят, вероятно, потому, что значения α (полученные при решении системы уравнений (12.13) для нескольких отражений и по смещению пиков) не очень хорошо согласуются. Это понятно: смещение пиков определяется числом всех дефектов упаковки, а уширение – только хаотических.

Рассмотрим причины уширения максимумов для цементита перлита [36]. Одна из них связана с малым размером частиц. Обусловленное им уширение можно рассчитать по формуле Селякова – Шерпера [37]:

$$\beta_1(\theta) = \frac{\lambda}{2D \cos \theta}, \quad (12.14)$$

где λ – длина волны излучения. Цементит в перлитной структуре имеет форму пластин с плоскостями габитуса (101) или (001) [38, 39], поэтому размер блоков D будет совпадать со средней толщиной цементитных пластин S_{Π} только для такой ориентировки образца, когда отражающая плоскость параллельна плоскости габитуса цементитной пластины; при остальных ориентировках $\bar{D} = S_{\Pi} / \cos \varphi$, где φ – угол между нормалью к отражающей плоскости и плоскости габитуса цементитной пластины. Поэтому

$$\beta_1(\theta) = \frac{\lambda \bar{S}}{2S_{\Pi} \cos \theta}, \quad (12.15)$$

где величина \bar{S} есть результат усреднения $\cos \varphi$, во-первых, по всем плоскостям, входящим в состав отражения HKL , а во-вторых, по двум возможным плоскостям габитуса. Величины \bar{S} для различных отражений приведены в табл. 12.4.

Таблица 12.4

Значения параметров \vec{S} и G_{HKL} в теории уширения от дефектов упаковки $\vec{\delta}_d = 0,390\vec{a}_2$ в плоскости (001) цемента

Отражение HKL	d_{HKL} , Å	\vec{S}	G_{HKL}
112 и 021	2,38	0,435	1,54
212	1,76	0,585	1,85
004 и 023	1,68	0,681	0,61
130	1,59	0,146	0

Вторым источником уширения дифракционных линий являются поля упругих искажений, создаваемых дислокациями или возникающих в ходе фазовых превращений из-за объёмных изменений [40, 41]. Усреднённой характеристикой этих полей является $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ – среднеквадратическая деформация в направлении нормали к отражающей плоскости, а эффект уширения выражается формулой

$$\beta_2 = \sqrt{2\pi} \cdot \text{tg } \theta \cdot \sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}. \quad (12.16)$$

Наконец, рассмотрим третью причину уширения, связанную с дефектами упаковки. Как показано выше, идеальную структуру цемента удобно рассматривать как чередование атомных слоёв в последовательности ...ABABAB..., причём каждый слой состоит из трёх атомных плоскостей (001), образующих призмы из атомов железа, внутри которых лежат атомы углерода. Однако рассеянием рентгеновских лучей атомами углерода мы будем пренебрегать ввиду малости атомного множителя для углерода.

В основном уравнение дифракции рентгеновских лучей (см., например, [42, уравнение (4)]) можно просуммировать по координатам атомов в плоскостях (001) и по координатам начальных атомов тройки плоскостей, объединённых в слой. Для интенсивности дифракции в обратном пространстве получим:

$$I = \Phi(H, K) \cdot \left| \psi_A \cdot \sum_{\substack{m_3=0 \\ (\text{чётн.})}}^{2N-1} \exp \left(2\pi i \cdot \left(\frac{m_3}{2} L + \vec{\delta}_0 \cdot \vec{H} \right) \right) + \right. \\ \left. + \psi_B \cdot \sum_{\substack{m_3=0 \\ (\text{нечётн})}}^{2N-1} \exp \left(2\pi i \cdot \left(\frac{m_3}{2} L + \vec{\delta}_0 \cdot \vec{H} + \vec{\delta}_d(m_3) \cdot \vec{H} \right) \right) \right|^2, \quad (12.17)$$

где HKL – переменные в обратном пространстве, принимающие значения $H_0K_0L_0$ в узлах обратной решётки; \vec{H} – вектор обратной решётки для точки с координатами НКL; $\vec{\delta}_0$ – вектор сдвига начального атома слоя В относительно слоя А; $\vec{\delta}_d(m_3)$ – дополнительный сдвиг слоя m_3 относительно нулевого благодаря ДУ, расположенным на отрезке $(0...m_3)$; ψ_A и ψ_B – структурные амплитуды ячеек слоёв А и В; \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 – осевые векторы полной ячейки цементита, N_3a_3 – толщина кристалла, $\Phi(H, K)$ – интерференционная функция отдельной плоскости (001):

$$\Phi(H, K) = I_e \cdot \frac{\sin^2 \pi H N_1}{\sin^2 \pi H} \cdot \frac{\sin^2 \pi K N_2}{\sin^2 \pi K}, \quad (12.18)$$

которая фактически отлична от нуля, если H и K равны независимо целым числам H_0 и K_0 , и в таком случае $\Phi(H_0, K_0) = I_e f^2 N_1^2 N_2^2$, где I_e – интенсивность рассеяния электроном в заданном направлении, f^2 – множитель рассеяния атомом железа, N_1a_1 и N_2a_2 – размеры кристалла в направлениях осей x и y .

Расчёт квадрата модуля функции сводится к умножению на комплексно-сопряжённую величину, благодаря чему в (12.17) возникают двойные суммы по m_3 и m_3' . Для чётных слоёв $m_3 = 2j$, для нечётных $m_3 = 2j + 1$. Стандартный метод расчёта сумм [33] заключается в суммировании по разности номеров $j - j' = m$ и по всевозможным парам j и j' , имеющим данную разность номеров m (число таких пар равно $N_3 - |m|$). Подобный приём позволяет усреднить фазовый множитель, создаваемый дефектами упаковки. Особенности суммирования на примере решёток типа ГПУ изложены в [43]. В итоге для модели хаотического расположения дефектов упаковки с вероятностью α интенсивность рассеяния выразится формулой:

$$I = I_e N_1^2 N_2^2 |F|^2 \sum_{m=-N_3}^{+N_3} (N_3 - |m|) z^{|2m|} \exp(2\pi i \cdot Lm), \quad (12.19)$$

в которой фазовый множитель обозначен

$$z = \left\langle \exp(2\pi i \cdot \vec{H} \cdot \vec{\delta}_d) \right\rangle = (1 - 2\alpha \sin^2 \pi \Delta), \quad (12.20)$$

а его среднее значение для одного слоя дефектов принято равным

$$z = (1 - \alpha) + \alpha \cdot \exp(\pm 2\pi i \cdot \vec{H} \cdot \vec{\delta}_d) = (1 - \alpha) + \alpha \cdot \exp(\pm 2\pi i \cdot \Delta), \quad (12.21)$$

где $\Delta = \vec{H} \cdot \vec{\delta}_d = 0,390K_0$, так как с вероятностью $(1 - \alpha)$ слой свободен от дефектов, но с вероятностью α дефект упаковки присутствует и создаёт фазовый сдвиг; знак плюс соответствует слою А, знак минус – слою В. Функция

$$\begin{aligned} |F|^2 = f^2 \left\{ |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 + z \psi_A \psi_B^* \exp\left(-2\pi i \cdot \left(\frac{L}{2} + \vec{\delta}_0 \cdot \vec{H}\right)\right) + \right. \\ \left. + z \psi_A^* \psi_B \exp\left(2\pi i \cdot \left(\frac{L}{2} + \vec{\delta}_0 \cdot \vec{H}\right)\right) \right\} \end{aligned} \quad (12.22)$$

представляет собой структурный множитель решётки цементита, искажённой дефектами упаковки. Очевидно, что существование дефектов может приводить как к ослаблению сильных отражений, так и к появлению запрещённых рефлексов. Однако последний вывод ещё нуждается в тщательной количественной оценке.

Выражение (12.19) для интенсивности дифракции в форме ряда Фурье позволяет применить гармонический анализ экспериментальных кривых интенсивности для расчёта косинусных Фурье-коэффициентов A_m , которые обычно нормируют на 1 при $m = 0$, то есть полагают $A_0 = 1$, что соответствует в выражении (12.19) коэффициенту

$$A_m = \left(1 - \frac{|m|}{N_3}\right) \cdot (1 - f\alpha)^{|m|}, \quad (12.23)$$

где $f = 4 \sin^2 \pi \Delta$. При отсутствии дефектов упаковки производная

$$-\frac{1}{a_3} \left(\frac{dA_m}{dm} \right)_{m \rightarrow 0} = \frac{1}{N_3 a_3} \quad (12.24)$$

равна обратному размеру пластин вдоль оси a_3 . Но в общем случае

$$-\frac{1}{a_3} \cdot \left(\frac{dA_m}{dm} \right)_{m \rightarrow 0} = \frac{1}{N_3 a_3} + \frac{f\alpha}{a_3} = \frac{1}{D_{\text{эф}}} \quad (12.25)$$

эта производная выражается через эффективный размер пластин (блоков), создающий такое же уширение, как сочетание истинной малой толщины и дефектов упаковки.

Преобразование уравнения дифракции для монокристалла к поликристаллическим материалам неоднократно рассматривалось в литературе [33, 42]. Опуская длинные расчёты, приведём окончательный результат для уширения дифракционного максимума поликристалла:

$$\frac{1}{D_{\text{эф}}} = - \left(\frac{dA_L}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = \frac{1}{D_{HKL}} + \alpha \frac{G_{HKL}}{a_3}, \quad (12.26)$$

где величина D_{HKL} представляет собой размер блоков (пластин) в направлении нормали к плоскости (HKL) , то есть $S_{\Pi} / \cos \varphi$.

$$G_{HKL} = 4 \frac{d_{HKL}}{a_3} \sin^2(\pi\Delta) |L_0| \quad (12.27)$$

К неуширяющимся относятся те отражения, у которых либо $L_0 = 0$, либо $\sin^2 \pi\Delta = 0$, то есть $K_0 = 0$. Значения G_{HKL} приведены в табл. 12.4.

Будем считать, что уширения складываются в квадратичной форме, то есть полное уширение максимумов

$$\frac{4\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{\bar{s}}{S_{\Pi}} + 4\alpha \frac{d_{HKL}}{a_3^2} \sin^2(\pi\Delta) |L_0| \right)^2 + 8\pi < \varepsilon^2 > \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (12.28)$$

В отсутствие ДУ график зависимости приведённого уширения $4\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ от переменной $8\pi \sin^2 \theta / \lambda^2$ должен выражаться прямой с наклоном, пропорциональным деформации $< \varepsilon^2 >$. На рис. 12.6 такие зависимости представлены для цемента перлита в стали У15, образовавшегося при распаде γ -фазы при 330 и 500 °С, на основании экспериментальных данных [36]. При построении графиков использованы указанные в табл. 12.4 четыре отражения, которые не сливаются с другими максимумами. Отметим, что для первых трёх максимумов дифракции фактор \bar{s} последовательно возрастает, однако на рис. 12.6 монотонно

восходящих кривых не наблюдается. Графики имеют пилообразную форму, свидетельствующую об анизотропном уширении, то есть о присутствии ДУ.

Следует обратить внимание, что минимальную ширину имеет отражение 130, на которое ДУ влияния не оказывают. Но если судить по ординате на рис. 12.6 для этого отражения, величина $\langle \varepsilon^2 \rangle$ должна быть пренебрежимо мала. (Пусть напряжения составят даже 100 МПа. Тогда деформация цементита составит всего $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = 100 / (185 \cdot 103) \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (здесь $185 \cdot 103$ МПа – модуль Юнга цементита, а второе слагаемое в формуле (12.28) – лишь около $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.)

Поэтому концентрацию ДУ и толщину пластин цементита можно рассчитывать как решение системы уравнений (12.28), из которых исключено последнее слагаемое, записанных для разных отражающих плоскостей. Результаты такого расчёта приведены в табл. 12.5. Степень согласия рассчитанного теоретического уширения с экспериментом показывают линии 2 и 4 на рис. 12.6.

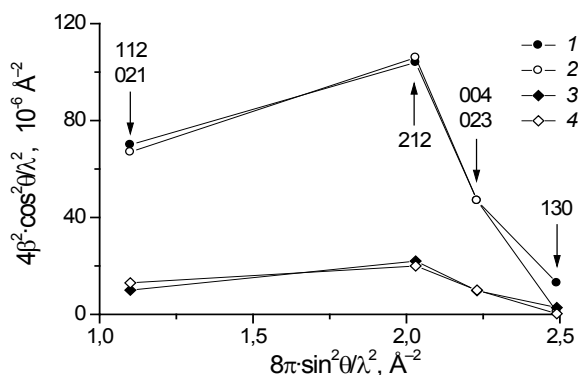


Рис. 12.6. Зависимости приведенной ширины дифракционных максимумов $4\beta^2 \cos^2\theta / \lambda^2$ от параметра $8\pi \sin^2\theta / \lambda^2$ для цементита перлита, образовавшегося при 330 (1, 2) и 500 °C (3, 4). 1, 3 – экспериментальные данные; 2, 4 – теоретический расчёт

Таблица 12.5

Расчётные значения концентрации дефектов упаковки
и толщины пластин цементита

Обработка	α , %	S_{Π} (расчётная), нм	S_{Π} (по [45]), нм
330 °C, 2,5 ч	2,2	14	11
500 °C, 1 мин	0,9	28	21

Как видим, разработанная методика рентгенодифракционного исследования дефектов упаковки в сплавах и соединениях железа по уширению последовательного ряда дифракционных максимумов позволяет определять концентрацию ДУ и её изменение в ходе различных структурных превращений.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в железной подрешётке цементита можно выделить не два, а четыре типа пор, в которых потенциально могли бы располагаться атомы углерода: не только «нормальные» призматические и октаэдрические, но и «искажённые». Радиус «искажённых» пор обоих типов меньше, чем «нормальных». Тем не менее, некоторые наблюдавшиеся эффекты изменения ближайшего окружения атомов в цементите в зависимости от режима обработки стали могут быть объяснены переходами атомов углерода между порами разных типов. Этот вопрос ещё требует дальнейшего исследования.

2. Предложена модель дефекта упаковки $0,39\ b$ в плоскости (001) цементита. Присутствие таких дефектов упаковки также изменяет ближайшее соседство атомов железа и углерода и может служить причиной наблюдавшихся в эксперименте изменений ближнего порядка.

3. Построена теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах цементита с дефектами упаковки и метод оценки концентрации ДУ по анизотропии уширения дифракционных максимумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Литература к введению

1. Fasiska E.J., Jeferey G.A. On the Cementite Structure. // *Acta Cristal.* 1965, V/19, pp. 463-471.
2. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Мирзаев Д.А. Изучение особенностей кристаллической структуры цементита в перлите углеродистых сталей методом ЯГР- спектроскопии. // *ФММ*, 1996, Т. 82, Вып. 6, с. 102-115.
3. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Мирзаев Д.А. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. II Данные ЯГР-спектроскопии. // *ФММ*, 1997, Т. 84, Вып. 5, с. 150-156.
4. Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В., Деев А.Н., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Табатчикова Т.И., Гусев С.А., Салашенко Н.Н. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита в стали. // *ФММ*, 2000, Т. 89, № 6, с. 76-91.

Литература к главе 1

1. Haglund J., Grimvall G. Electronic Structure, X-ray Photoemission Spectra, and Transport Properties of Fe₃C (Cementite) // *Phys. Rev. B* 1991. V. 44, PP. 2914–2919.
2. Вахней А.Г., Антонов В.Н., Ярьсько А.Н., Немошкаленко В.В., Гаврилюк В.Г. Теоретическое и экспериментальное исследования электронной структуры и рентгеновских эмиссионных спектров Fe₃C // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1996. Т. 18. С. 21-25.
3. Медведева Н.И., Карькина Л.Е., Ивановский А.Л. Влияние эффектов атомного разупорядочения по углеродной подрешетке на зонную структуру цементита Fe₃C. // *ФММ*. 2003. Т. 96, С. 16-20.
4. Медведева Н.И., Карькина Л.Е., Ивановский А.Л. Электронные, энергетические и магнитные свойства ОЦК и ГЦК фаз железа, их твердых растворов с углеродом и цементита. // *ФММ*, 101, 440-445 (2006).
5. Faraoun H.I., Zhang Y.D., Esling C., Aourag H., *Appl J.* // *Phys.* 99 (2006) 093508.
6. Jang J.H., Kim I.G., Bhadeshia H.K.D.H. Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study. // *Comput. Mater. Sci.* 44 (2009) PP. 1319-1326.
7. Lv Z.Q., Zhang F.C., Sun S.H., Wang Z.H., Jiang P., Zhang W.H., Fu W.T. // *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 690.

8. Vocadlo L., Brodholt J., Dobson D.P., Knight K.S., Marshall W.G., Price G.D., and Wood I.G. Earth Planet. // Sci. Lett. 203, 567 (2002).
9. Chiou C.W., Jr., and Carter E.A. Structure and Stability of Fe₃C-Cementite Surfaces from First Principles. // Surf. Sci. 530, PP. 87–95 (2003).
10. Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. Electronic and structural properties of cementite-type M₃X (M=Fe, Co, Ni; X=C or B) by first principles calculations. // Physica B: Cond. Matter, 371, PP. 126-132 (2006).
11. Jiang C., Uberuaga B.P., Srinivasan S.G. Point defect thermodynamics and diffusion in Fe₃C: A first-principles study. // Acta Materialia 56 (2008) PP. 3236–3244
12. Jiang C., Srinivasan S.G., Caro A., Maloy S.A. Structural, elastic, and electronic properties of Fe₃C from first principles. // J. Appl. Phys. 103 (2008) PP. 043502.
13. Nikolussi M., Shang S.L., Gressmann T., Leineweber A., Mittemeijer E.J., Wang Y., Liu Z.-K. // Scr. Mater. 59 (2008) PP. 814-817.
14. Lv Z.Q., Zhang F.C., Sun S.H., Wang Z.H., Jiang P., Zhang W.H., Fu W.T. // Comp. Mater. Sci. 44, PP. 690 (2008).
15. Ande C.K., Sluter M.H.F. Metal. // Mater. Trans. A 43A, PP. 4436 (2012).
16. Razumovskiy V.I., Ghosh G. // Comp. Mater. Sci., 110 (2015) PP. 169–181
17. Wyckoff R. Crystal structure. // Interscience, New York, 1964, 564 p.
18. Wood I. G., Vocadlo L., Knight K.S., Dobson D.P., Marshall W.G., Price G.D., and Brodholt J., Appl J. // Cryst. 37, PP. 82 (2004).
19. Sluiter M.H.F. Phase Stability of carbides and Nitrides in Steel. // Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 979 E, edited by D. N. Seidman, P. Bellon, C. Abromeit, and J. L. Boquet, MRS Fall-meeting Boston 2006, session HH(200), paper number: 0979-HH14-03
20. Henriksson K.O.E., Sandberg N., and Wallenius J. // Applied Physics Letters, 93, (2008) 191912.
21. Fang C.M., van Huis M.A., Sluiter M.H.F., and Zandbergen H.W. // Acta Mater. 58, PP. 2968 (2010)
22. Suetin D.V., Medvedeva N.I. // Structural, electronic and magnetic properties of η -carbides M₃W₃C (M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). // J. Alloys and Comp. 681 (2016) PP. 508-515
23. Hallsteadt B., Djurovic D., von Appen J., Dronskowski R., Dick A., Körmann F., Hickel T., Neugebauer J. // Calphad 34 (2010) PP. 129.

24. Dick A., Körmann F., Hickel T., Neugebauer J. Ab initio based determination of thermodynamic properties of cementite including vibronic, magnetic, and electronic excitations. // *Phys. Rev. B* 84 (2011) PP. 125101.
25. Fang C. M., Sluiter M. H. F., van Huis M. A., Ande C. K., and Zandberge H.W. // *Phys. Rev. Lett.* 105, PP.055503
26. Zhang X., Hickel T., Rogal J., Fähler S., Drautz R., Neugebauer J. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe–C alloys: A unified theory based on ab initio simulations. // *Acta Mater.* 99, PP. 281-289, 2015.
27. Ghosh G. A first-principles study of cementite (Fe₃C) and its alloyed counterparts: Elastic constants, elastic anisotropies, and isotropic elastic moduli. // *AIP ADVANCES* 5, 087102 (2015)
28. Mookherjee M. *Am. Mineral.* 96, PP. 1530 (2011).
29. Chin. J. Chem. // *Phys.*, Vol. 27, No. 3 PP.
30. Kagawa A., Okamoto T., and Matsumoto H. // *Acta Mater* 35, PP. 797 (1987).
31. Pugh S.F. // *Philosophical Magazine* 45, PP. 823-843 (1954).
32. Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. Electronic and structural properties of cementite-type M₃X (M=Fe, Co, Ni; X=C or B) by first principles calculations. // *Physica B: Cond. Matter*, 371, PP. 126-132 (2006).
33. Scott H.P., Williams Q., and Knittle E. *Geophys. // Res. Lett.* 28, PP. 1875 (2001).
34. Shabanova I.N. and Trapeznikov V.A. “Temperature Dependence of the Intensity of the Characteristic Energy Losses of 2p Electrons of Iron in Cementite,” *Pis'ma Zh. // Eksp. Teor. Fiz.* 18(9), PP. 339–340 (1973) [*JETP Letters* 18(9), 576–578 (1973)].
35. Pepperhoff W. *Acet M 2001 Constitution and Magnetism of Iron and Its Alloys* (Berlin: Springer).
36. Herper H.C., Hoffmann E. and Entel P. // 1999 *Phys. Rev. B* 60 PP. 3839
37. Acet M., Gehrmann B., Wassermann E.F., Bach H., Pepperhoff W. Relevance of magnetic instabilities to the properties of interstitial solid solutions and compounds of Fe. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. Vol.232. PP. 221-230.
38. Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Itie J.P., Baudelet F., et al. Magnetic Instabilities in Fe₃C Cementite Particles Observed with Fe K-Edge X-Ray Circular Dichroism under Pressure. // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, PP. 075502.

39. Khmelevskiy S., Ruban A.V., Mohn P. Electronic structure analysis of the pressure induced metamagnetic transition and magnetovolume anomaly in Fe₃C—cementite. // *Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) PP. 7345–7352
40. Ryzhkov M.V., Medvedeva N.I., Delley B. Electronic structure and stability of metal–carbon nanoparticles with Cr, Mn, Fe and W impurities. // *Polyhedron* 109 (2016) PP. 182–189.
41. Yuan, ShijunLi. Fashen First-principles study on the tension-induced magnetic phase transition in Fe₃C-single walled carbon nanotube compounds. // *Journal of Applied Physics*, V. 106, Issue 1, PP. 014307-014307-5 (2009).
42. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Gornostyrev Yu N. Effect of impurities on the growth and morphology of cementite nanowires. // *J. Phys. Cond. Matter*, 24, PP. 395001 (2012).
43. Schastliltsev V. M., Yakovleva I. L., Mirzaev D.A., Yu K., Okishev. On the Possible Positions of Carbon Atoms in the Cementite Lattice. // *ФММ* 96 (3), PP. 75–83 (2003) [*Phys. Met. Metallogr.* 96, PP. 313–320 (2003)].
44. Petch N.J. // *J Iron Steel Inst* 1944;149:143.
45. Kayser F.X., Sumitomo Y. J. Phase Equilibria 1997; 18: PP. 458.
46. Battezzati L., Baricco M., Curriotto S. Non-Stoichiometric Cementite by Rapid Solidification of Cast Iron. // *Acta Mater.* 53, PP. 1849–1856 (2005).
47. Schneider A., Inden G. *Calphad* 2007; 31: PP. 141.
48. Leineweber A., Shang S.L., Liu Z.K. C-vacancy concentration in cementite, Fe₃C_{1-z}, in equilibrium with alpha-Fe[C] and gamma-Fe[C]. // *ACTA MATERIALIA* Том: 86 PP. 374-384 2015
49. Mizuno M., Tanaka I., Adachi H. Effect of Atoms on the Chemical Bonding of Fe₃C (Cementite). // *Phil. Mag.* B. 75, PP. 237–248 (1997).
50. Медведева Н.И., Карькина Л.Е., Ивановский А.Л. Влияние примеси хрома на электронную структуру цементита Fe₃C. // *ФТТ*, 48, С.17-20 (2006).
51. Медведева Н.И., Шеин И.Р., Коняева М.А., Ивановский А.Л. Влияние примеси хрома на электронную структуру и магнитные свойства цементита. // *ФММ*, 105, 602 (2008).
52. Konyayeva M.A., Medvedeva N.I. // *Phys. Solid State (ФТТ)* 51 (2009) 2084.

53. Zhou, Xiao C.T., Feng B., Xing J., Xie J.D., Chen X.J., Y. H., Zhou R. First principles study on the elastic properties and electronic structures of (Fe, Cr)(3)C. // *Comp. Mater. Sci.*, 45 PP. 986-992, (2009).
54. Lv Z.Q., Fu W.T., Sun S.H., Bai X.H., Gao Y., Wang Z.H., Jiang P. First-principles study on the electronic structure, magnetic properties and phase stability of alloyed cementite with Cr or Mn. // *JMMM*, 323 PP. 915-919, 2011
55. Bouchard J.P. // *Ann. Chim.*, 353 (1967) PP.
56. Wang, C.X., Lv, Z.Q., Fu W.T., Li Y., Sun S.H., Wang B. Electronic properties, magnetic properties and phase stability of alloyed cementite (Fe,M)(3)C (M=Co,Ni) from density-functional theory calculations. // *Solid State Sci.*, 13 PP. 1658-1663 2011
57. Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. Electronic structure and magnetic properties of Fe₃C with 3d and 4d impurities. // *Phys. stat.sol.*, 244, PP. 1971 (2007).
58. Akai H., Akai M., and Kanamori J. J. Phys. // *Soc. Jpn.* 54, PP. 4257 (1985).
59. Drittler B., Stefanou N., Blugel S., Zeller R., and Dederichs P. H. Phys. // *Rev. B* 40, PP. 8203 (1989).
60. Anisimov V.I., Antropov V.P., Lichtenstein A.I., Gubanov V.A., and Postnikov A.V. Phys. // *Rev. B* 37, PP. 5598 (1988).
61. Ande C.K., Sluiter M.H.F. // *Acta Mater.* 58PP. 6276-6281 2010
62. Jang J.H., Kim I.G., Bhadeshia H.K.D.H. First-Principles Calculations and the Thermodynamics of Cementite. // *Mater. Sci. Forum* 2010;638-642 PP 3319-3324.
63. Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K., and Tsuchiya K. Influence of alloy additions on production and properties of bulk cementite. // *Scripta Mater.* 45, PP. 391-397 (2001).
64. Sawada H., Kawakami K., Koermann F. Partitioning of Cr and Si between cementite and ferrite derived from first-principles thermodynamics. // *ActaMater.*, 102, PP. 241-250, 2016.
65. Gutina O.Yu., Medvedeva N.I., et al. Electronic structure and magnetic properties of Fe₃C with 2p and 3p impurities. // *phys. stat. sol. (b)* 246, PP. 2167 (2009).
66. Медведева Н.И., Шеин И.Р., Гутина О.Ю., Ивановский А.Л. Моделирование структурных, электронных и магнитных свойств борцементитов Fe₃C_{1-x}B_x. // *ФТТ*, 49, 2192 (2007).

Литература к главе 2

1. Pearson W.B. A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles, 1958. 1044 стр.
2. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. On the Cementite Structure // *Acta Cryst.* 1965. - V.19.-P.463-471.
3. J. D. Bernal, The structure of liquids: *Proc. Roy. Soc. A* 280 (1964) 299-322. doi: 10.1098/rspa.
4. К.Шуберт -Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1964. 468 с.
5. E.Bauer-Grosse, J.P. Morniroli, G. Le Caer et C.Frantz, Etude des défauts de structure dans le carbure de Fer métastable "Fe₇C₃" formé lors de la cristallisation d'alliages amorphes fer-carbone: *Acta Metallurgica* 29 (1981) 1983-1992.
6. J. P. Morniroli , M. Khachfi , A. Courtois , M. Gantois , J. Mahy , D. Van Dyck , J. Van Landuyt & S. Amelinckx Observations of non-periodic and periodic defect structures in M₇C₃ carbides, *Philosophical Magazine A*, 1987, 56:1, 93-113, DOI: 10.1080/01418618708204469.
7. Б.Н. Делоне, Н.П. Долбилин, Р.В. Галиулин, М.И. Штогрин. Локальный критерий правильности системы точек // *Доклады АН СССР*. 1976. Т.227. №1. С.19-21.
8. Галиулин Р.В. Системы Б.Н. Делоне как основа геометрии дискретного мира // *Журнал вычислительной математики и математической физики*. 2003. Т.43. №6. С.791-802.
9. Г.С.М. Коксетер, У.О. Дж Мозер, Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп: Пер. с англ./Под ред. Ю.И. Мерзлякова – М. Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980 – 240 с.
10. Картеси Ф. Введение в конечные геометрии: Пер. с англ. - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980.— 320 с.
11. Martin P., Singerman D. The geometry behind Galois' final theorem // *European Journal of Combinatorics*. 2012, V.33, №7, P. 1619-1630.
12. Babiker H., Janeczko S. Combinatorial representation of tetrahedral chains // *Communications in Information and Systems*, 2015, V., № 3, 331-359.
13. A. Talis, V. Kraposhin, Finite noncrystallographic groups, 11-vertex equi-edged triangulated clusters and polymorphic transformations in metals: *Acta Cryst.* A70 (2014) 616-625. doi:10.1107/S2053273314015733.

14. A. I. Bobenko, U. Pinkall, B. A. Springborn. Discrete conformal maps and ideal hyperbolic polyhedra // *Geometry & Topology*, 2015, 19,2155–2215.

15. Крапошин В.С., Талис А.Л. Симметричные основы полимерной модели плотноупакованных металлических жидкостей и стекол // *Расплавы*, 2016. №2. С.85-98.

16. Hall M., Jr. *Combinatorial Theory*, Blaisdell Publishing Company, 1967:Waltham (Massachusetts), Toronto, London. Пер. с англ.:М. Холл. Комбинаторика – М.: Мир, 1970. -421 с.

17. Conway, J.H. & Sloane N.J.A. *Sphere packings, lattices and groups* – 3rd ed. 1999 - New York-Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы: В 2-х т. Т. I. Пер. с англ. — М.: Мир, 1990.—415 с.

18. A.T. White, Modelling biplanes on surfaces: *European Journal of Combinatorics* , 25 (2004) 899–909. doi:10.1016/j.ejc.2003.05.004.

19. B. Konstant, The graph of the Truncated Icosahedrons and the Last Letter of Galois // *Notices of the American Mathematical Society*, 1995, V.42, #9, P. 959- 968.

20. Lijnen E., Ceulemans A., Fowler P.W., Deza M. The undecakisicosahedral group and a 3-regular carbon network of genus 26 // *Journal of Mathematical Chemistry*, 2007, V.42, #3, 617-644.

21. Залкин В.М. / Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.

22. Залкин В.М., Крапошин В.С. Строение железоуглеродистых расплавов. О стабильности цементита в расплавах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. №4. С.15-18.

23. E. A. Lord, *Helical Structures: The Geometry of Protein Helices and Nanotubes: Structural Chemistry*, 2002, Vol.13, No.3/4, P.305-314.

24. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.

25. Крапошин В.С., Талис А.Л, Зайцев А.И., Демина Е.Д. Кристаллогеометрический механизм срастания шпинели и сульфида марганца в комплексное неметаллическое включение // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. №7. С.4-12.

26. V. Kraposhin, V. Schastlivtsev, I. Jakovleva, A. Talis. New model for carbon distribution in austenite and steel transformation products // *Materials Today: Proceedings 2S* (2015) S557 – S560.

27. Gavriljuk V.G. Carbon and nitrogen in iron-based austenite and martensite: An attempt at comparative analysis // J. Phys. IV France. 2003.- V.112.-P.51-59.

28. Kraposhin V.S., Talis A.L., Dubois J. M. Structural realization of the polytope approach for the geometrical description of the transition of a quasicrystal into a crystalline phase, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 8987- 8996.

29. Kraposhin, V.S. Pankova, M.N. Talis, A.L. Freiman, Yu.A. An application of a polytope (4D-polyhedron) concept for the description of polymorphic transitions: iron martensite and solid oxygen, J. Phys. IV France. 112 (2003) 119-122.

30. Яковлева И.Л., Карькина Л. Е. Кабанова И.Г. Счастливцев В. М., Зубкова Т. А. Электронномикроскопическое исследование микродвойников аустенита и их влияние на кристаллографические особенности перлитного превращения // Изв. РАН. Физика, 2010. Т. 74. №11. С.1599-1605.

31. Hyde B.G., Andersson S., Bakker M., Plug C.M. and O'Keefe M. The (twin) composition plane as an extended defect and structure-building entity in crystals // Progr. Solid. St. Chem.- 1979, V.12.-P.273-327.

32. Thompson S.W., Howell P.R. A preliminary comparison of two apparently diverse cementite/austenite orientation relationships // Scripta Metallurgica, 1988. V. 22. P.229-233.

33. V. Kraposhin, I. Jakovleva, L. Karkina, G. Nuzhny, T. Zubkova, A.Talis. Microtwinning as a common mechanism for the martensitic and pearlitic transformations // Journal of Alloys and Compounds, 2013, V.577, suppl.1, S30-S36. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.102.

34. М.Ю. Семенов, Крапошин В.С., А.Л. Талис, Оценка энергетического порога полиморфного превращения в железе, Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2016, №4, С.74-80.

35. Талис А.Л. Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур. I. Конечные проективные плоскости и определяемые ими особые кластеры алмазоподобных структур // Кристаллография, Т.47 (2002) С.583-593.

36. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Выпуск 1. М.:Мир, 1971, 424 с.

37. Ono N., Kajihara M., Kikuchi M. Formation and Stability of a Nitride with the Structure of a Beta Manganese in Ni-Cr-N Ternary System // Metallurgical Transactions, 23A (1992)1389-1393.

38. S. Geller, Crystal Structure of the Solid Electrolyte, RbAg4I5 // Science 157 (1967) 310-312.

39. Шевельков А. В. Супрамолекулярные клатраты: от экзотических веществ к материалам нового поколения // Соросовский образовательный журнал, Т. 8, №2, 2004, С.44-49.

Литература к главе 3

1. Rosato V. Comparative behavior of carbon in bcc and fcc iron. // Acta Metall. 1989. V.37. P.2759-2763.

2. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. // Phys. Rev. 1984 V.29B. N12. P.6443-6453.

3. Johnson RA, Dienes GJ, Damask AC. Calculation of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium // Acta Metall 1964. V.12. P.12151224.

4. Levchenko E.V., Evteev A.V., Belova I.V., Murch G.E. Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite // Acta Mater. 2009. V.57. P.846–853

5. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А. Диффузия в плоскости (001) цементита. // ФММ. 2013. Т.114. С. 172-178.

6. Карькина Л.Е., Яковенкова Л.И. Моделирование атомной структуры дефектов в кристаллах. Екатеринбург, 2011, 465 с.

7. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. // Phys. Rev. 1996. V. B 54. P.11169–11186.

8. Kresse G. and Hafner J., Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V.6. P.8245-8258.

9. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. // Phys. Rev. 1999. V.B 59. P.1758–1775.

10. Perdew J.P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. // Phys. Rev. 1992. V.B 46. P.6671–6687.

11. Perdew J.P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. // Phys. Rev. 1993. V.B 48. P.4978–4978.

12. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. // *Canadian Journal of Physics*. 1980. V.58(8). P.1200-1211.
13. Kelly A., Tyson W., Cottrell A.H. Ductile and brittle crystals.// *Phil. Mag.* 1967. Vol.15. P.567-586
14. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов // *ФММ*. 1998. Т.85. С. 145-152.
15. Sun Y, Rice J.R., Truskinovsky L. Dislocation nucleation versus cleavage in Ni3Al and Ni. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1991. Vol. 213. P.243-248.
16. Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. et all. Peculiarities of defect structure and mechanical properties of iridium: Results of ab initio electronic structure calculations. // *Phys. Rev.* 2000. Vol.62 B. P.7802-7808.
17. Яковенкова Л.И., Карькина Л.Е. Структура ядра дислокаций и деформационное поведение монокристаллического Ti3Al. // Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 196 с.
18. Карькина Л.Е., Зубкова Т.А., Яковлева И.Л. Исследование дислокационной структуры цементита зернистого перлита после холодной пластической деформации. // *ФММ*. 2013. Т.114. №3.
19. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Зубкова Т. А., Табатчикова Т. И. Влияние холодной пластической деформации на структуру зернистого перлита в углеродистых сталях // *ФММ*. 2011, Т.112. С.105-112.
20. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Burgers vectors of dislocations in cementite crystal // *Scripta met.* 1977. V.11. P.1-5.
21. Фридель Ж. Дислокации // Издательство «Мир». Москва. 1967. С.643.
22. Koreeda A, Shimizu K. Dislocations in cementite // *Phil. Mag.* 1968. V. 17. P.1083-1086.
23. Langford G. // *Metall Trans.* 1977, 8A, 861-875.
24. Eshelby J.D., Frank F.C., Nabarro F.R.N. // *Phil Mag.* 1951. 42, 351-364.
25. Zhang X., Godfrey A., Huang X., Hansen N., Liu Q. // *Acta Mater.*, 2011. 59, 3422–3430.
26. Bueno V.T.L., Gonzalez B.M., Lima T.M., Andrade M.S. // *J. Mater. Sci.*, 1997. 32, 1005-.
27. Danoix F, Julien D, Sauvage X, Copreaux. // *J. Mater. Sci. Eng.* 1998. 250A, 8-13.

-
28. Zelin M. // *Acta Mater.*, 2002. 50, 4431-4447.
 29. Dollar M., Bernstein I.M., Thompson A.W. // *Acta Metall.*, 1988. 36, 311-320.
 30. Bouaziz O., Le Core C. // *Mater. Sci. Forum*, 2003. 426–432, 1399-1405.
 31. Languillaume J. // *Acta Mater.*, 1997. 45, 1201-1212.
 32. Gavriljuk V.G. // *Mater. Sci. Eng.*, 2003. 345A, 81-89.
 33. Hong M.H., Reynolds W.T., Tarui T., Hono K. // *Metall. Mater. Trans.*, 1999. 30A, 717-727.
 34. Hono K., Ohnima M., Murayama M., Nishida S., Yoshie A., Takahashi T. // *Scripta Mater.*, 2001. 44, 977-983.
 35. Read H.G., Reynolds W.T., Hono K., Tarui T. // *Scripta Mater.*, 1997. 37, 1221-1230.
 36. Nam W.J., Bae C.M., Oh S.J., Kwon S.J. // *Scripta Mater.*, 2000. 42, 457-463.
 37. Inoue. J., Nambu S., Ishimoto Y., Koseki T. // *Scr. Mater.*, 2008. 59, 1055–1058.
 38. Serror M., Inoue J. // *J. Eng. Mech.*, 2013. 139, 94–103.
 39. Ohashi T., Roslan L., Takahashi K., Shimokawa T., Tanaka M., Higashida K. // *Materials Science & Engineering*, 2013. A 588, 214–220
 40. March A. // *Z Kristallogr.* 1932. 81, 285-298.
 41. Hu X., Van Houtte P., Liebeherr M., Walentek A., Seefeldt M., Vandekinderen H. // *Acta Mater.*, 2006. 54, 1029–1040.
 42. Lee T.C., Robertson I.M. & Birnbaum H.K. // *Script Metall.* 1989. 23, 799-803.
 43. Lee T.C., Robertson I.M. & Birnbaum H.K. // *Phil. Mag. A* 1990. 62, 131-153.
 44. Lee T.C., Robertson I.M. & Birnbaum H.K. // *Metall. Trans. A* 1990. 21, 2437-2447.
 45. Abuzaid W.Z., Sangid M.D., Carroll J.D., Sehitoglu H., Lambros J. // *J. Mech. Phys. Solids*, 2012. 60, 1201–1220
 46. Patriarca L., Abuzaid W., Sehitoglu H., Maier H.J. // *Mater. Sci. & Eng.*, 2013. A588, 308–317
 47. Karkina, L.E. // *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 1994. 77, 161-170
 48. Karkina L.E., Antonova O.V. // *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 1994. 77, 171-178
 49. Zhang Y. D., Esling C., Calcagnotto M., Zhao X. and Zuo L. // *J. Appl. Cryst.*, 2007. 40, 849–856.

50. Bagaryatskii Yu. A. // Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1950. 73, 1161–1164
51. Isaichev I. V. // Zh. Tekh. Fiz. 1947. 17, 835–838
52. Petch N. J. // Acta Crystallogr. 1953. 6, 96–97
53. Kar'kina L. E., Kar'kin I. N., and Kuznetsov A. R. // The Physics of Metals and Metallography, 2014. 115, 85–97.
54. Kar'kina L.E., Zubkova T.A., Karkin I.N. // The Physics of Metals and Metallography, 2014. 115, 867-882.
55. Kar'kina L.E., Karkin I.N. // The Physics of Metals and Metallography, 2014. 115, 883-896
56. Caillard D. // Acta Mater., 2010. 58, 3493–3503.
57. Koester A., Ma A., Hartmaier A. // Acta Mater., 2012. 60, 3894–3901.
58. Kar'kina L.E., Zubkova T.A., Yakovleva I.L. // Physics of Metals and Metallography. 2013. 114, 234-241.
59. March A. // Z Kristallogr. 1932. 81, 285-298.
60. Hu X., Van Houtte P., Liebeher rM., Walentek A., Seefeldt M., Vandekinderen H. // Acta Mater., 2006. 54, 1029–1040.
61. Read H.G., Reynolds W.T., Hono K., Tarui T. // Scripta Mater. 1997. 37, 1221–1230.
62. Hono K., Ohnuma M., Murayama M., Nishida S., Yoshie A, Takahashi T // Scripta Mater. 2001. 44, 977–983.
63. Zhanga X., Godfrey A., Hansen N., Huangb X., Liua W., Liuc Q. // Materials Characterization. 2010. 61, 65–72.
64. Sun Y, Rice J.R., Truskinovsky L. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1991. 213, 243-248.
65. Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. et all. // Phys. Rev., 2000. 62 B, 7802-7808.
66. Karkina L. E. and Yakovenkova L. I. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2009.20, 065003-23.
67. Yakovleva I.L., Kar'kina L.E., Zubkova T.A., Tabatchikova T.I. // The Physics of Metals and Metallography, 2011. 112, 101-108.
68. Kar'kina L. E., Kar'kin I. N., Yakovleva I. L., and Zubkova T. A. // The Physics of Metals and Metallography. 2013. 114, 155–161.

Литература к главе 4

1. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Заваров А.С. Влияние отпуски на структуру и свойства патентированной стали // ФММ, 1980, 49, вып.1, с. 135-144.
2. Счастливцев В.М, Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. I. Твердорастворное упрочнение ферритной составляющей перлита. // ФММ, 1994, 77, вып.4, с. 138-148.

3. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. I. Дифракционные данные. // ФММ, 1997, 84, вып. 4, с. 61-69.
4. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов. // ФММ, 1998, 85, вып. 2, с. 145-152.
5. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов – М.: Металлургия, 1978. – 312 с.
6. Бунин К.П., Иванцов Г.И., Малиночка Я.Н. Структура чугуна. – Киев-Москва: Машгиз, 1952. 162 с.
7. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомиров Л.В. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО «Наука», 1993. – 280 с.
8. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Deformation and Fracture Behaviors of Cementite. // Trans. Jap. Inst. Metals, 1976, 17, No.10, p. 663-672.
9. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. // Киев: Наук. думка, 1974. – 231 с.
10. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. – М.: ИИЛ, 1963. – 347 с.
11. Tian Y.L., Krafft R.W. Mechanism of Pearlite Spheroidization. // Met. Trans., 1987, 18 A, No.8, p. 1403-1414.
12. Nakamura Y., T. Mikami Y., Nagakara S. In Situ High Temperature Electron Microscopic Study of the Formation and Growth of Cementite Particles at the Third Stage of Tempering of Martensitic High Carbon Steel. // Trans. Jap. Inst. Metals, 1985, 26, No.12, p. 876-885.
13. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлон М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. – 574 с.
14. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 384 с.
15. Садовский В.Д. Структурные превращения при закалке и отпуске конструкционных сталей. // Труды ИММ УФАН, 1945, вып. 3, 72 с.
16. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин.Р.И. Превращение в железе и стали. М.: Металлургия, 1977. 238 с.
17. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Механизм структурной наследственности в заэвтектоидных сталях с исходной перлитной структурой. // ФММ, 1977, 43, вып.2, с. 358-366.
18. Pitsch W. Die kristallographischen Eigenschaften der Zementitausscheidung im Austenit. – Archiv für das Eisen, 1963, 34, p. 381-390.

19. Shtansky D.V., Nakai K. and Ohmori Y. Mechanism and crystallography of ferrite precipitation from cementite in an Fe-Cr-C alloy during austenitization. // *Phil. Mag. A* 1999. Vol. 79, No. 7, pp. 1655-1669.
20. Sleeswyk A.W. The Crystallography of the Austenite-Cementite Transformation. // *Phil. Mag.*, 1966, 13, p. 1223-1236.
21. Lupton D.F., Warrington D.H. The Zero-Misfit Analysis of Pearlite Nucleation in a Eutectoid Steel. // *Acta Metallurgica*, 1972, 20, No.12, p. 1325-1333.
22. Hackney S.A. and Shiflet G.J. The pearlite-austenite growth interface in an Fe-0,8%C-12%Mn alloy. // *Acta Metallurgica*, 1987, 35, No.5, pp.1007-1017.
23. Hackney S.A. and Shiflet G.J. Pearlite Growth Mechanism. // *Acta Metallurgica*, 1987, 35, No.5, pp.1019-1028.
24. Spanos G., Aaronson H.I. The interfacial structure and habit plane of proeutectoid cementite plates. // *Acta Met. Mater.*, 1990, 38, No.12, p. 2723-2732.
25. Hawe J.M., Spanos G. Atomic structure of the austenite-cementite interface of proeutectoid cementite plates. // *Phil. Mag. A*, 1966, 13, p. 1223-1236.
26. Хирт Д.П., Лоте И. Теория дислокаций. (Под ред. Э.М. Надгорного и Ю.А. Осипьяна). М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
27. Долженков И.Е., Долженков И.И. Сфероидизация карбидов в стали. М.: Металлургия, 1984. 142 с.
28. Парусов В.В., Долженков И.И., Сухомлин В.И. Превращение аустенита в зернистый перлит в углеродистых и легированных сталях. // *МиТОМ*, 1985, № 6, с. 6-11.
29. Kostler H.J. Matematische Beschreibung der Bildung von globularem Zementit in Stahl Cq35 in Abhängigkeit von Kaltverformung, Gluhtemperatur und Gluhdauer. // *Archivfür das Eisenhüttenwesen*, 1975, 46, № 3, S. 229-233.
30. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. II. Источник фазового наклепа и рекристаллизации феррита. // *ФММ*, 1994, 78, вып.3, с. 94-103.
31. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. III. Сфероидизация карбидов. Уравнение Гиббса-Томсона и проблема коагуляции карбидов. // *ФММ*, 1994, 78, вып.3, с. 104-115.
32. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. «Наука», 1974, 384 с.

33. Khachaturyan A.G., Semenovskaya S.V., Morris J.W. Theoretical analysis of strain – induced shape changes in cubic precipitates during coarsening. // *Acta metal.*, 1988, 36, No.6, p.1563-1573.
34. Colin J., Grilhe J., Junqua N. Transformation of a cubic precipitate to a butterfly shape due to localized instabilities. // *Acta Met. Mater.*, 1998, 46, No.4, p.1249-1255.
35. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ дефектов в цементите пластинчатого перлита углеродистой стали. // *ФММ*, 2001, 92, вып. 3, с. 77-88.
36. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И. Кристаллографический анализ дефектов в цементите и эволюция структуры пластинчатого перлита углеродистой стали при отжиге. // *ДАН*. 2002. Т. 384. Вып. 6. С. 764-767.
37. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Заваров А.С. Влияние отпуска на структуру и свойства патентированной стали. // *ФММ*, 1980, 49, вып.1, с. 138-144.
38. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Макаров А.В., Егорова Л.Ю., Яковлева И.Л. Влияние твердорастворного упрочнения феррита и сфероидизации цементита на износостойкость эвтектоидной углеродистой стали со структурой тонкопластинчатого перлита. // *ФММ*, 1999, 88, вып. 1, с. 94-103.
39. Макаров А.В., Коган Л.Х., Счастливцев В.М., Горкунов Э.С., Табатчикова Т.И., Колобылин Ю.М., Яковлева И.Л. Возможности контроля твердости и износостойкости эвтектоидной углеродистой стали со структурой тонкопластинчатого перлита магнитными и электромагнитными методами. // *Дефектоскопия*, 2000, № 8, с. 3-17.
40. Михайлов С.Б., Табатчикова Т.И., Счастливцев В.М., Грачев С.В., Попова И.С. Исследование поведения перлита при деформации патентированной стали. // *ФММ*, 2001, 91, вып. 6, с. 86-94.
41. Томас Г., Гориндж Н. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983. 320 с.
42. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия. 1969. 263 с.
43. Shiflet G.J. and Van Der Marwe J.H. The Role of Structural Ledges as Misfit-Compensating Defects: fcc-bcc Interphase Boundaries. // *Met. Mater. Trans. A*, 1994, 25A, No.9, pp.1895-1903.
44. Hirth J.P. Ledges and Dislocations in Phase Transformations. // *Met. Mater. Trans. A*, 1994, 25A, No.9, pp.1885-1894.

45. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ дефектов в цементите пластинчатого перлита углеродистой стали. // ФММ, 2001, 92. Вып. 3, с. 77-88.

46. Бекренев А.Н., Миронова Т.С., Мазанко В.Ф., Филатов А.В. Влияние упругих напряжений на диффузию и фазообразование в металлах. // Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии. Симпозиум, посвященный 100-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР И.А. Одингга. // Тез. докл. М.: РАН, 1996, 1, с.133-134.

47. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 208 с.

48. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть I. Дефекты решетки. М.: МИСиС, 1999. 384 с.

Литература к главе 5

1. Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. // М.: Металлургия, 1972. 328 с.

2. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. // М.: Наука, 1977. 238 с.

3. Гуляев А. П. Металловедение. // М.: Металлургия, 1986. 542 с.

4. Физическое металловедение. Под ред. Р. У. Кана, П. Хаазена. В 3-х т. –М.: Металлургия, 1987; Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. 1987. 624 с.

5. Счастливцев В.М. Яковлева И.Л., Заваров А.С. Влияние отпуска на структуру и свойства патентированной стали. // ФММ. 1980. Т. 49. вып. 1. С. 138-144.

6. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Табатчикова Т.И. О возможности старения в углеродистых сталях // Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов: Сб. трудов научно-практического семинара Н.Новгород: Университетская книга, 2006. С. 68-79.

7. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. I. Твердорастворное упрочнение ферритной составляющей перлита // ФММ. 1994. Т. 77. вып. 4. С. 138147.

8. Счастливцев В.М., Садовский В.Д., Морозов О.П. и др. О существовании низкотемпературного перлита в заэвтектоидных сталях. // ФММ. 1981. Т. 51. вып. 5. С. 991-1001.

9. Николаев В.И., Русаков В.С, Федоренко И.В. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации. //М.: МГУ, 1988. –108 с.

10. Блантер М.Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. // М.: Metallurgizdat, 1962. 268 с.
11. Гаврилюк В. Г. Распределение углерода в стали. –Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
12. Максимов Ю. В., Суздалев И. П., Аренц Р. А. Исследование магнитных свойств χ - и θ -карбидов железа с помощью мессбауэровской спектроскопии. // ФТТ. 1972. 14. вып. 11. С. 3344-3348.
13. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Изучение особенностей кристаллической структуры цементита в перлите углеродистых сталей методом ЯГР спектроскопии. // ФММ. 1996. Т 82. вып. 6. С. 102-115.
14. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Исследование структуры цементита в углеродистой стали методом ЯГР спектроскопии. // Доклады РАН. 1997. Т.354. № 4. С. 472-474.
15. Ino H., Moriya T., Fujita F.E., Maeda Y., Ono Y., Inokuti Y. A. Study of the Mossbauer Effect during the Tempering of Iron- Carbon Martensite. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. 25. № 1, P. 88-99.
16. Ron M., Mathalone Z., Hyperfine Interaction of ^{57}Fe in Fe_3C // Phys. Rev. 1971. 4. № 3. P. 774-777.
17. Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Аренц Р.А. Исследование магнитных свойств ϵ -и η -карбидов железа с помощью мессбауэровской спектроскопии. // ФТТ. 1972. 14. вып. 11. С. 3344 -3347.
18. Аренц Р.А., Максимов Ю.В., Суздалев И.П. и др. Мессбауэровское исследование локальной магнитной структуры ϵ -карбида железа и промежуточных карбидов, возникающих при фазовых превращениях ϵ -с - η // ФММ. 1973.– Т.36. вып. 2. С. 277-285.
19. Le Caer G., Dubois J.M., Senateur J.P. Etude par spectrometrie Mossbauer des Carbures de Fer Fe_3C et Fe_5C_2 // J. Solid State Chem. 1976. 19. № 1. P. 19-28.
20. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита углеродистой стали. I. Дифракционные данные. // ФММ. 1997. Т.84. вып. 4. С. 61-70.
21. Nakamura Y., Murami T., Nagakura S. In Situ High Temperature Electron Microscopic Study of the formation and Growth of Cementite Particles at the Third Stage of Tempering of Martensitic High Carbon Steel. // Trans. Japan Inst. Metals., 1985. 26. № 12. P. 876-885.
22. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. On the Cementite Structure // Acta Crystal. 1965. V. 19. P. 463-471.

23. Petch N. J. The interpretation on the crystal structure of cementite // JISI. 1944. 149. № 1. P. 143-150.
24. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. 2. Данные ЯГР спектроскопии // ФММ. 1997. Т.84. вып. 5. С. 150-156.
25. Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В. и др. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита Fe₃C в стали // ФММ. 2000. Т. 89. вып. 6. С. 76-81.

Литература к главе 6

1. Е.С. Кузьмин, В.А. Дроздов, В.В. Жук, С.С. Семих, И.Ф. Бергер, В.И. Воронин, Б.Н. Гощицкий, С.А. Кутень, А.А. Хрушинский, Многоканальный сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов модульного типа РАСТР, Приборы и техника эксперимента (2008) 51, с. 5-13.
2. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65-71.
3. Rodrigues-Carvajal J. The Program for Rietveld Refinement // Physica. B. 1993. V. 192. P. 55.
4. Аксенов В. Л., Балагуров А. М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – №. 9. – С. 955-985.
5. Fasiska E. J., Jeffrey G. A. On the cementite structure // Acta Crystallographica. – 1965. – Т. 19. – №. 3. – С. 463-471.
6. Massalski T. B. et al. Binary alloy phase diagrams. vol. 3 // ASM International, 1990, – 1990. – С. 1485. Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., & Kacprzak, L. (1990). Binary alloy phase diagrams. vol. 3. ASM International, 1990, 1485.
7. Lipson, H., & Petch, N. J. (1940). The crystal structure of cementite. J. Iron Steel Inst., 142.
8. Battezzati L., Baricco M., Curiotto S. Non-stoichiometric cementite by rapid solidification of cast iron // Acta materialia. – 2005. – Т. 53. – №. 6. – С. 1849-1856.
9. Kayser F. X., Sumitomo Y. On the composition of cementite in equilibrium with ferrite at room temperature // Journal of phase equilibria. – 1997. – Т. 18. – №. 5. – С. 458-464.
10. Дж. Бэкон Дифракция нейтронов, из-во Иностранной литературы, 1957, 256 с.
11. Acet, M., Zähres, H., Wassermann, E. F., & Pepperhoff, W. (1994). High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of γ -Fe. Physical Review B, 49(9), 6012.

12. Petch N. J. The interpretation of the crystal structure of cementite // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1944. – Т. 149. – С. 143-150.
13. E. P. Yelsukov, A. I. Ulyanov, A. V. Zagainov, and N. B. Arsenyeva, *JMMM* 253-259, 513 (2003).
14. A. N. Maratkanova, Y. V. Ruts, D. V. Surnin, A. N. Deev, V. M. Schastlivtsev, I. L. Yakovleva, T. I. Tabatchikova, S. A. Gusev, and N. N. Salashchenko, Effect of Heat Treatment on the Local Atomic Structure of Cementite Fe₃C in Steel. *Phys. Met. Metallogr.* 89, 604 (2000).
15. E. P. Yelsukov, V.M. Fomin, D. A. Vytovtov, G. A. Dorofeev, A. V. Zagainov, N. B. Arsen'eva, and S. F. Lomaeva, Structural and phase transformations during isothermal annealing of mechanically alloyed iron-amorphous Fe-C phase nanocomposite: Formation of cementite, *Phys. Met. Metallogr.* 100, 251 (2005).
16. V. M. Schastlivtsev, I. L. Yakovleva, D. A. Mirzaev, and K. Yu. Okishev, *Phys. Met. Metallogr.* 96, 313 (2003).
17. Шабанова И.Н., Трапезников В.А., *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т.18. С.339.
18. Hong M.H., Reynolds W.T., Tarui T. and Hono K., Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire *Met. Trans. (A)*, 1999. V.30. P. 717.
19. X. Sauvage, Y. Ivanisenko, The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation, *Jornal of Materials Science*, 2007, v. 42, p. 1615-1621.
20. A.G. Vakhnej, V.N. Antonov, A.N. Yaresko, V.V. Nemoshkalenko and V.G. Gavriluk, Theoretical and experimental investigations of electronic structure and X-ray emission spectra of Fe₃C, *Metallofizika* 18, 21 (1996).
21. Leineweber, A., Shang, S. L., & Liu, Z. K. (2015). C-vacancy concentration in cementite, Fe₃C 1– z, in equilibrium with α-Fe [C] and γ-Fe [C]. *Acta Materialia*, 86, 374-384.
22. В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Ю.И. Горностырев, В.И. Урцев, А.Р. Кузнецов, А.В. Шмаков, Состав цементита в зависимости от температуры. In-situ нейтронография и результаты ab-initio расчетов, *Письма в ЖЭТФ*, т.91, в.3, с. 154-157 (2010).

Литература к главе 7

1. Petch N.J. The orientation relationships between cementite and α-iron // *Acta Crystallogr.* 1953. V. 6. PP. 96-97.

2. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Табатчикова Т.И., Хлебникова Ю.В. Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 311 с.
3. Багаряцкий Ю.А. Вероятный механизм распада мартенсита // ДАН СССР. 1950. Т. 73, № 6, С.1161-1164.
4. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
5. Исайчев И.В. Ориентация цементита в отпущенной углеродистой стали // ЖТФ. 1947. Т.17. В. 6. С.835-838.
6. Zhou D.S., Shiflet G.J. Interfacial steps and growth mechanism in ferrous pearlites // Met. Trans. A. 1991. V. 22.PP. 1349-1365.
7. Zhou D.S., Shiflet G.J. A new orientation relationship between austenite and cementite in an Fe-C-Mn steel // Scripta Met. A. 1992. V. 27. PP. 1215-1218.
8. Pitsch W. Die kristallographischen Eigenschaften der Zementitausscheidung im Austenit // Archiv für das Eisen. 1963. V.34. S. 381-390.
9. Sleswyk A.W. The Crystallography of the Austenite-Cementite Transformation // Phil. Mag. 1966. V.13. PP. 1223-1236
10. Tompson S.W., Howell P.R. A preliminary comparison of two apparently diverse cementite/austenite orientation relationships // Scripta Met. 1988. V. 22. PP. 229-233.
11. Tompson S.W., Howell P.R. The orientation relationship between intragranularly nucleated widmanstätten cementite and austenite in a commercial hypereutectoid steel // Scripta Met. 1987. V. 21. PP. 1353-1357.
12. Счастливцев В. М., Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И. Анализ ориентационной связи между аустенитом, видманштеттовыми карбидами и мартенситом в высокоуглеродистой стали 150Г4 после изотермического g@a превращения. // ФММ. 2006. Т.102. Вып.3. С.316-325.
13. Кабанова И.Г., Карькина Л.Е., Яковлева И.Л., Счастливцев В.М. Кристаллогео-метрический анализ ориентационной связи между аустенитом, видманштеттовыми карбидами и мартенситом в углеродистых сталях. // ФММ. 2007. Т.103. №2. С.201-210.
14. Счастливцев В.М., Богачева Г.И. О восстановлении исходного зерна аустенита при нагреве стали с перлитной структурой. // ФММ. 1969. Т.28. Вып.4. С.705-709.

15. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Механизм структурной наследственности в заэвтектоидных сталях с исходной перлитной структурой. // ФММ. 1977. Т.43. Вып.2. С.358-366.

16. Schramm R.E., Reed R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic steels. // Met. Trans. A. 1975. V.6A. P.1345-1351.

17. Fujikura M., Takada K., Ishida K. Effect of manganese and nitrogen on the mechanical properties of Fe-18%Cr-10%Ni stainless steel. // Trans. ISIJ. 1975. V.15. P.464-469.

18. Волосевич П.Ю., Гриднев В.Н., Петров Ю.Н. Влияние углерода на энергию дефекта упаковки аустенита в марганцевых сталях. // ФММ. 1975. Т.40. Вып.3. С.554-559.

Литература к главе 8

1. Shtansky D.V., Nakai K. and Ohmori Y. Mechanism and crystallography of ferrite precipitation from cementite in an Fe-Cr-C alloy during austenitization // Phil. Mag. A. 1999. V. 79. No. 7. PP. 1655-1669.

2. Pitsch W. Die kristallographischen Eigenschaften der Zementitausscheidung im Austenit // Archiv für das Eisen. 1963. V.34. S. 381-390.

3. Sleeswyk A.W. The Crystallography of the Austenite-Cementite Transformation // Phil. Mag. 1966. V.13. PP. 1223-1236.

4. Кутелия Э.Р. О кристаллогеометрических соотношениях решеток аустенита и цементита // ФММ. 1969. Т.28. Вып.5. С.853-857.

5. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и сталях. М.: Наука, 1977. 238 с.

6. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.

7. Изотов В.И., Хандаров П.Ф. Классификация мартенситных структур в сплавах железа // ФММ. 1972. Т. 34. Вып. 2. С. 332-338.

8. Umomoto M., Yoshitake E., Tamura I. The morphology of martensite in Fe—C, Fe—Ni—C alloys // J. Mat. Sci. 1983. V. 18. No. 10. P. 2893-2904.

9. Изотов В.И. Морфология и кристаллогеометрия реечного (массивного) мартенсита // ФММ. 1972. Т. 34. Вып. 1. С. 123-132.

10. Смирнов М.А., Счастливцев В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки стали. М.: ООО «Наука и технологии», 2002. 519 с.

11. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Механизм структурной наследственности в заэвтектоидных сталях с исходной перлитной структурой // ФММ. 1977. Т. 43. Вып.2. С. 358-366.

12. Карькина Л.Е., Алябьев В.М., Антонова О.В., Пономарев М.В. Определение типа дислокаций при электронно-микроскопических исследованиях. Екатеринбург: Изд. УрО АН СССР (Препринт № 92/1), 1992. 80 с.
13. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 384 с.
14. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ дефектов в цементите пластинчатого перлита углеродистой стали // ФММ. 2001. Т. 92. № 3. С. 77-88.
15. Васечкина Т.П., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Уваров А.И. Структура и механические свойства метастабильных хромомарганцевых сталей после деформации растяжением // ФММ. 1978. Т.46. № 5. С.963-968.
16. Mehl R.F. and Smith D.W. Orientation of ferrite in pearlite // Trans. A.I.M.E. 1935. V.116. P.330-341.
17. Dippenaar R.J. and Honeycombe R.W.K. The crystallography and nucleation of pearlite // Proc. Roy. Soc. 1973. A333. № 1595. P.455-467.

Литература к главе 9

1. Счастливцев В.М., Богачева Г.Н. О восстановлении исходного зерна аустенита при нагреве стали с перлитной структурой. // ФММ. 1969. Т.28. Вып.4. С.705-509.
2. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. // Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
3. Счастливцев В. М., Яковлева И. Л. Механизм структурной наследственности в заэвтектоидных сталях с исходной перлитной структурой // ФММ. 1977. Т.43. Вып.2. С.358-366.
4. Счастливцев В. М., Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И. Анализ ориентационной связи между аустенитом, видманштеттовыми карбидами и мартенситом в высокоуглеродистой стали 150Г4 после изотермического g \rightarrow превращения. // ФММ. 2006. Т.102. Вып.3. С.316-325.
5. Pitsch W. Die kristallographischen Eigenschaften der Zementitausscheidung im Austenit // Archiv für das Eisen. 1963. V.34. S. 381-390.
6. Tompson S.W., Howell P.R. A preliminary comparison of two apparently diverse cementite/austenite orientation relationships // Scripta Met. 1988. V. 22. PP. 229-233.

7. Карькина Л.Е., Кабанова И.Г., Яковлева И.Л. // Кристаллогеометрический анализ ориентационной связи между аустенитом и тонкопластинчатым перлитом в стали 120Г4. ФММ 2009 108, С. 1–10
8. Штремель М.А. // Прочность сплавов. Дефекты решетки. М. «Металлургия». 1982. 280 с.
9. Петров Ю.Н. // Дефекты и бездиффузионное превращение в стали. // Киев. «Наукова Думка». 1978. 262 с.
10. В.Г. Вакс, К.Ю. Хромов. К теории фазовых равновесий аустенит-цементит в сталях. // ЖЭТФ. 2008. Т.133. Вып.2. Стр.313-329.
11. Schramm R.E., Reed R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic steels. // Met. Trans. A. 1975. V.6A. P.1345-1351.
12. Fujikura M., Takada K., Ishida K. Effect of manganese and nitrogen on the mechanical properties of Fe-18%Cr-10%Ni stainless steel. // Trans. ISIJ. 1975. V.15. P.464-469.
13. Волосевич П.Ю., Гриднев В.Н., Петров Ю.Н. Влияние углерода на энергию дефекта упаковки аустенита в марганцевых сталях. // ФММ. 1975. Т.40. Вып.3. С.554-559.

Литература к главе 10

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Штремель. М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 527 с.
3. Хлебникова Ю.В., Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И. Кристаллографический анализ дефектов в структуре пластинчатого перлита углеродистой стали после холодной пластической деформации. Известия АН. Сер. физическая, 2004. Т. 68. № 5, С. 661-664.
4. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И., Урцев В. Н. Дислокационная структура грубопластинчатого перлита углеродистой стали после холодной и высокотемпературной деформации. Изв. ВУЗов. Физика. 2004. Т. 47. № 8. С.18-27.
5. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., В.М.Счастливцев, Табатчикова Т.И. Электронномикроскопическое изучение структуры грубопластинчатого перлита углеродистой стали после холодной пластической деформации. // ФММ. 2003. Т.96. № 4. С.44-56.

6. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия. 1986. 480 с.
7. Филиппов А.А., Пачурин Г.В. Термическая подготовка калиброванного проката стали 40Х к холодной высадке высокопрочных крепежных изделий // Успехи современного естествознания. 2007. №1. С. 96-100.
8. Филиппов А.А., Пачурин К.Г., Гушин А.Н., Пачурин Г.В. Анализ дефектности горячекатаного проката для холодной высадки метизов // Фундаментальные исследования. 2005. №1. С. 38-40.
9. И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина, Т.А. Зубкова, Т.И. Табатчикова. Влияние холодной пластической деформации на структуру зернистого перлита в углеродистых сталях. // ФММ. 2011. №8 С.105-112.
10. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомиров Л.В. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО Наука, 1993. 280с.
11. Inoue A., Ogura T., Masumotu T. Dislocation Structures of Cementite in Cold-Rolled Carbon Steels // J. Japan Inst. of Met. 1973. V. 37. No 8. P. 875-882.
12. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и вязкое разрушение. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
13. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1986. 223 с.
14. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
15. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. Киев: Наукова думка, 1974. 231с.
16. Hong M.N., Reynolds Jr. W.T., Tarui T., Hono K. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire // Met. Trans A. 1999. V. 30A. No.3A. P. 717-727.
17. Read H.G., Reynolds Jr. W.T., Hono K., Tarui T. Apfm and TEM Studies of Drawn Pearlitic Wire // Scripta Met. 1997. V. 37. No. 8. P. 1221-1230.
18. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ дефектов в цементите пластинчатого перлита углеродистой стали // ФММ. 2001. Т. 92. № 3. С. 77-88.
19. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И. Кристаллографический анализ дефектов в цементите

и эволюция структуры пластинчатого перлита углеродистой стали при отжиге // ДАН. 2002. Т. 384. Вып.6. С. 764-767.

20. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И. Эволюция структуры пластинчатого перлита углеродистой стали при отжиге. I. Кристаллография сфероидизации цементита // ФММ. 2001. Т. 92. № 6. С.81-88.

21. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И. Эволюция структуры пластинчатого перлита углеродистой стали при отжиге. II. Дислокации в ферритной составляющей перлита // ФММ. 2001. Т.92. № 6, С. 89-102.

22. Карькина Л.Е., Алябьев В.М., Антонова О.В., Пономарев М. В. Определение типа дислокаций при электронно-микроскопических исследованиях. Екатеринбург: Изд. УрО АН СССР (Препринт № 92/1), 1992. 80с.

23. Нестерова Е.В., Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю. Кристаллографические особенности мезоструктур деформации и мартенситного превращения // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 47-53.

24. Нестерова Е.В., Рыбин В.В. Исследование кристаллографических особенностей мезоструктур деформации и мартенситного превращения // Изв. ВУЗов. Физика. 2002. Т. 45. № 3. С. 5-14.

25. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.

26. Михайлов С.Б., Табатчикова Т.И., Счастливцев В.М., Грачев С.В., Попова И.С. Исследование поведения перлита при деформации патентированной стали У8 // ФММ, 2001. т. 91. № 6. С. 86-94.

27. Козлов Э.В., Громов В.Е., Коваленко В.В., Попова Н.А., Жулейкин С.Г. Градиентные структуры в перлитной стали. - Новокузнецк: Издательство СибГИУ, 2004. 224 с.

Литература к главе 11

1.Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО «Наука». 1993. 280 с.

2. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Зубкова т.А., Табатчикова Т.И. Влияние холодной пластической деформации на структуру зернистого перлита в углеродистых сталях // ФММ. 2011. Т.112, №1, с. 105-112

3. Карькина Л.Е., Зубкова Т.А., Яковлева И.Л. Исследование дислокационной структуры цементита зернистого перлита после холодной пластической деформации. // ФММ, 2013, т. 114, № 3, с. 255–263.

4. Драпкин Б.М., Кимстач Г.М., Молодцова Т.Д. О твердости цементита // *МиТОМ* №9, 1996, с. 37-38
5. Драпкин Б.М., Кимстач Г.М., Молодцова Т.Д. Исследование свойств цементита белого заэвтектического чугуна // *ФММ*, 1996, т.82, №1, с. 162-164.
6. Саврай Р.А., Макаров А.В., Счастливцев В.М. и др. Модуль упругости перлитной стали и его изменение при циклическом нагружении // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. №7. С.15-19
7. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. II. Источник фазового наклепа и рекристаллизация феррита // *ФММ*, 1994. Т. 78, вып. 3. С. 94-103.
8. Карькина Л.Е., Пономарев М.В., Антонова О.В., Тейтель Е.И. Определение направления линии дислокации при электронно-микроскопическом исследовании // *ФММ*. 1991. N11. С.173-182.
9. Laszlo F., Nolle H. On some physical properties of cementite // *J. Mech. Phys. Solids*. 1959. V.7. P.193-194.
10. Ken A.S. Imperfections and plastic deformation of cementite in steel // *Acta Met*. 1963. V.11. P.1101-1103.
11. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Burgers vectors of dislocations in cementite crystal // *Scripta met*. 1977. V.11. P. 1-5.
12. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Зубкова Т. А., Табатчикова Т. И. Влияние холодной пластической деформации на структуру зернистого перлита в углеродистых сталях // *ФММ*. 2011. Т.112. С.105-112.
13. Laszlo F., Nolle H. On some physical properties of cementite // *J. Mech. Phys. Solids*. 1959. V.7. P.193-194.
14. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов // *ФММ*. Т.85. С. 145-152.
15. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А. Моделирование диффузии углерода вблизи дислокации $b/2[010](001)$ в цементите. // *ФММ* 2013, том 114, № 2, с. 172–178
16. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрорежимах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // *ФТТ*. 2008. Т.50. Вып. 12, с. 2113
17. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности, М: Машиностроение, 316 с.
18. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Актуальные проблемы определения характеристик деформации, упругости и прочно-

сти новых материалов, а также структурных и фазовых превращений в них методом индентирования // XLVI международная конференция «Актуальные проблемы прочности» 15-17 октября 2007 года, Витебск, Беларусь: материалы конференции. Ч. 2. /УО «ВГТУ». – Витебск: УО «ВГТУ», 2007 – 320 с.

19. Кривцов А.М. Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов // ДАН. 2001. Т.381. №3, с. 345-347

20. Hong M.N., Reynolds Jr. W.T., Tarui T., Hono K. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire // Met. Trans A. 1999. V. 30A. No.3A. P. 717-727.

21. Read H.G., Reynolds Jr. W.T., Hono K., Tarui T. Apfm and TEM Studies of Drawn Pearlitic Wire // Scripta Met. 1997. V. 37. No. 8. P. 1221-1230.

22. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1983.352 с.

23. Мак Лиин Д. Механические свойства металлов/ подред. Я.Б. Фридмана: пер. с англ. М.: Металлургия, 1965, 432 с.

24. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова Думка.1987. 208 с.

Литература к главе 12

1. Andrews K.W. The structure of cementite and its relation to ferrite. // Acta Met., 1963, v. 11, No. 8, pp. 939–946.

2. Westgren A., Phragmén G. X-ray studies on the crystal structure of steel. // Journal of the Iron and Steel Institute, 1922, v. 105, No. 1, pp. 241–273.

3. Westgren A., Phragmén G. // J. Iron and Steel Inst., 1924, v. 109, p. 159.

4. Hendricks S.B. The crystal structure of cementite. // Z. für Kristallographie, 1930, Bd. 74, S. 534–545.

5. Shimura S. A study on the structure of cementite. // Proc. of the Imperial Academy, 1930, v. 6, No. 7, pp. 269–271.

6. Westgren A. // Jernkontorets Annaler, 1932, v. 87, p. 457.

7. Lipson H., Petch N.J. The crystal structure of cementite, Fe₃C. // J. Iron and Steel Inst., 1940, v. 142, No. 2, p. 95–106.

8. Рохманов Н.Я., Сиренко А.Ф., Бахарев С.А. Тепловое расширение цементита заэвтектоидного железоуглеродистого сплава. // МИТОМ, 1997, № 1, с. 6–9.

9. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Клейнерман Н.М., Сериков В.В. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. I. Дифракционные данные. // ФММ, 1997, т. 84, № 4, с. 61–70.
10. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. — М.: Наука, 1980. — 304 с.
11. Jiang D.E., Carter E.A. Carbon Dissolution and Diffusion in Ferrite and Austenite from First Principles. // Phys. Rev. B, 2003, v. 67, 214103.
12. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. О возможных положениях атомов углерода в решётке цементита. // ФММ, 2003, т. 96, № 3, с. 75–82.
13. Jiang C., Uberuaga B.P., Srinivasan S.G. Point defect thermodynamics and diffusion in Fe₃C: A first-principles study. // Acta Mat., 2008, v. 56, No. 13, pp. 3236–3244.
14. Hillert M., Höglund L., Ågren J. Diffusion in interstitial compounds with thermal and stoichiometric defects. // J. Appl. Phys., 2005, v. 98, 053511.
15. Медведева Н.И., Карькина Л.Е., Ивановский А.Л. Влияние эффектов атомного разупорядочения и нестехиометрии по углеродной подрешётке на зонную структуру цементита Fe₃C. // ФММ, 2003, т. 96, № 5, с. 16–20.
16. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Demangeat C. Structural peculiarities of cementite and their influence on magnetic characteristics. // J. of Physics: Condensed Matter, 2007, v. 19, paper 196214.
17. Levchenko E.V., Evteev A.V., Belova I.V., Murch G.E. Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite. // Acta Mat., 2009, v. 57, No. 3, pp. 846–583.
18. Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В., Деев А.Н., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Табатчикова Т.И., Гусев С.А., Салашенко Н.Н. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита Fe₃C в стали. // ФММ, 2000, т. 89, № 6, с. 76–81.
19. Маратканова А.Н. Микро- и локальная атомная структура графита и цементита Fe₃C: Автореферат дисс. ... к.ф.-м.н. — Ижевск, 2003. — 23 с.
20. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Мирзаев Д.А. Изучение особенностей кристаллической структуры цементита в перлите углеродистой стали методом ЯГР спектроскопии. // ФММ, 1996, т. 82, № 6, с. 102–115.

21. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Мирзаев Д.А. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. II. Данные ЯГР спектроскопии. // ФММ, 1997, т. 84, № 5, с. 150–156.
22. Окишев К.Ю. Анализ возможности перераспределения атомов углерода в решётке цементита. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2011, № 36, вып. 17, с. 56–60.
23. Nishiyama Z., Kore'eda A., Katagiri S. Study of Plane Defects in the Cementite by Transmission Electron Microscopy. // Trans. JIM, 1964, v. 5, No. 2, pp. 115–121.
24. Корээда А. Цементит в углеродистой стали и его сфероидизация. // Дэнси кэмбикё, 1978, т. 13, № 1, с. 33–40.
25. Nagakura S., Suzuki T., Kusunoki M. Structure of the precipitated particles at the third stage of tempering of martensitic iron-carbon steel studied by high resolution electron microscopy. // Trans. JIM, 1981, v. 22, No. 10, pp. 699–709.
26. Нагакура С., Хироцу Ё., Кусуноки М., Судзуки Т., Накамура Ё. Механизм отпуска мартенситной углеродистой стали. Последние исследования при помощи электронной микроскопии и дифракции электронов. // Тэцу то хаганэ, 1982, т. 68, № 16, с. 2421–2430.
27. Nakamura Y., Mikami T., Nagakura S. In situ high temperature electron microscopic study of the formation and growth of cementite particles at the third stage of tempering of martensitic high carbon steel. // Trans. JIM, 1985, v. 26, No. 12, pp. 876–885.
28. Nakamura Y., Nagakura S. Structure of iron-carbon martensite in the transition state from the first to the third stage of tempering studied by electron microscopy and diffraction. // Trans. JIM, 1986, v. 27, No. 11, pp. 842–848.
29. Аренц Р.А., Максимов Ю.В., Суздальев И.П., Имшенник В.К., Крупянский Ю.Ф. Мёссбауэровское исследование локальной магнитной структуры ϵ -карбида железа и промежуточных карбидов, возникающих при фазовых превращениях $\epsilon \rightarrow \alpha$. // ФММ, 1973, т. 36, вып. 2, с. 277–285.
30. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов. // ФММ, 1998, т. 85, вып. 2, с. 145–152.
31. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А. Моделирование диффузии углерода вблизи дислокации $b/2[010](001)$ в цементите. // ФММ, 2013, т. 114, № 2, с. 172–178.

32. Карькина Л.Е., Зубкова Т.А., Яковлева И.Л. Исследование дислокационной структуры цементита зернистого перлита после холодной пластической деформации. // ФММ, 2013, т. 114, № 3, с. 255–263.
33. Уоррэн Б.И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов. // Успехи физики металлов. Т. 5. — М.: Металлургиздат, 1963. — С. 172–237.
34. Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. — Киев: Техніка, 1975. — 304 с.
35. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Яковлева И.Л. Рентгенографическое исследование дефектов упаковки и двойников в сплавах железа и цементите Fe₃C. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2016, т. 16, № 2, с. 55–62.
36. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов. // ФММ, 1998, т. 85, вып. 2, с. 145–152.
37. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. — М.—Л.: Гостехиздат, 1952. — 588 с.
38. Ohmori Y., Davenport A.T., Honeycombe R.W.K. Crystallography of pearlite. // Trans. Iron and Steel Inst. of Japan, 1972, v. 12, no. 2, pp. 128–137.
39. Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. — М.: Наука, 1977. — 321 с.
40. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСиС, 1994. — 328 с.
41. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. — М.: ИЛ, 1950. — 572 с.
42. Мирзаев Д.А., Ильичёв В.Л., Рущиц С.В., Архангельская А.А., Гойхенберг Ю.Н. Рентгенографическое изучение микродвойникования в тетрагональных кристаллах. // ФММ, 1987, т. 64, вып. 5, с. 929–939.
43. Шишмаков А.С., Мирзаев Д.А., Хмелинин Ю.Ф. Дифракция рентгеновских лучей на дефектах упаковки в металлах с ГПУ решёткой. // ФММ, 1974, т. 37, вып. 2, с. 313–321.
44. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. — Новосибирск: ВО «Наука», 1993. — 280 с.
45. Счастливец В.М., Садовский В.Д., Морозов О.П., Яковлева И.Л. О существовании низкотемпературного перлита в заэвтектоидных сталях. // ФММ, 1981, т. 51, вып. 5, с. 991–1001.

Оглавление

Введение	В.М. Счастливцев. Некоторые аспекты изучения структуры цементита в углеродистых сталях	3
Часть I	Теоретические представления о структуре цементита	8
Глава 1	Н.И.Медведева <i>Ab initio</i> моделирование свойств цементита, влияние примесей и вакансий	9
Глава 2	В.С. Крапошин, А.Л. Талис. Некристаллографические симметрии кристаллической структуры цементита и ее превращений	41
Глава 3	Л.Е. Карькина, И.Н. Карькин, А.Р. Кузнецов, И.Г. Кабанова. Атомистическое моделирование дефектов упаковки и расщепление дислокаций в цементите	46
Часть II	Экспериментальные исследования структуры цементита	137
Глава 4	И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина, Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев. Электронно-микроскопическое исследование эволюции дефектной структуры карбидной фазы пластинчатого перлита при отжиге в α -состоянии	138
Глава 5	Т.И. Табатчикова. Исследование локальной атомной структуры цементита	180
Глава 6	В.И. Воронин. Нейтронографическое исследование структуры цементита	207
Глава 7	Л.Е. Карькина, И.Г. Кабанова, И.Л. Яковлева. Ориентационная связь между аустенитом и тонкопластинчатым перлитом	236
Глава 8	В. М. Счастливцев, И. Л. Яковлева, Л. Е. Карькина, Ю. В. Хлебникова, Т. И. Табатчикова. Анализ ориентационной связи между аустенитом, видманштеттовыми карбидами и мартенситом в высокоуглеродистой стали 150Г4 после изотермического г	250

Глава 9	Л.Е. Карькина, И.Л. Яковлева, В.М. Счастливцев. Эволюция дефектной структуры ревертированного аустенита при нагреве пластинчатого перлита	269
Глава 10	И.Л. Яковлева, Л.Е.Карькина. Электронно-микроскопический анализ дефектов в структурных составляющих крупно пластинчатого перлита после холодной пластической деформации	285
Глава 11	И.Л. Яковлева, Л.Е. Карькина. Дислокационная структура и свойства цементита в зернистом перлите	
Глава 12	Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев. Точечные и плоскостные дефекты в цементите	
	Список литературы	

Коллективная монография

ЦЕМЕНТИТ В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

Компьютерная верстка *Ю.Б. Швецовой*

Подписано в печать 16.08.2017 Формат 60х84 1/16

Бумага офсетная Печать офсетная

Заказ № 5998 Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии

ООО «Издательство УМЦ УПИ»

г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2

Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17